BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE FRANCE

ANNÉE 1929

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XLV

PARIS

BUREAUX DE LA SOCIÉTÉ : 44, RUE DE RENNES (6e)

MASSON ET Cie, DÉPOSITAIRES

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120. boulevard Saint-Germain (6e)

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES DANS LE TEXTE DES EXTRAIT

Acide	ac.
Aiguilles	aig.
Alcool	aie.
Aldéhyde	ald.
Anhydride	anh.
Asymétrique	asym.
Au-dessus de, au-dessous de	$>$ $<$
Bain-marie	B.-M.
Centimètres cubes	cc.
Combinaison, combinaison moléculaire	comb., comb. mol.
Concentré	conc.
Condensation	condens.
Correspondant	corresp.
Cristaux, cristallisation	crist., cristall.
Densité (à 20°, eau à 4°)	$D_4^{20} =$
Dérivé	dér.
Distillation	dist.
Décomposition	déc.
Eau de cristallisation	1,2 Aq.
Ébullition	ébull.
Fusible à 200° avec décomposition	F. 200° (déc.)
Gramme	gr.
Indice de réfraction, à 18°	n_D^{18}
Insoluble dans l'eau, etc.	insol. H^2O, etc.
Mètre, millimètre	m., mm.
Molécule, moléculaire	mol.
Parties	p.
Point d'ébullition sous 100mm	$Eb_{100} =$
Point de fusion corrigé	F. (corr.)
Pour cent, pour mille	0/0, 0/00.
Pouvoir rotatoire	p. rot.
Pouvoir rotatoire à 18° (valeur)	$[\alpha]_D^{18} =$
Précipité, précipitation	ppté, pptation.
Préparer, préparation	prép.
Proportionnel	proport.
Propriété	propr.
Réfraction moléculaire	R. M. =
Rendement	R^t
Soluble	sol.
Solution aqueuse, alcoolique	sol. aq., sol. alcool.
Symétrique	sym.
Température	T.
Transformation	Transf.



BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE FRANCE

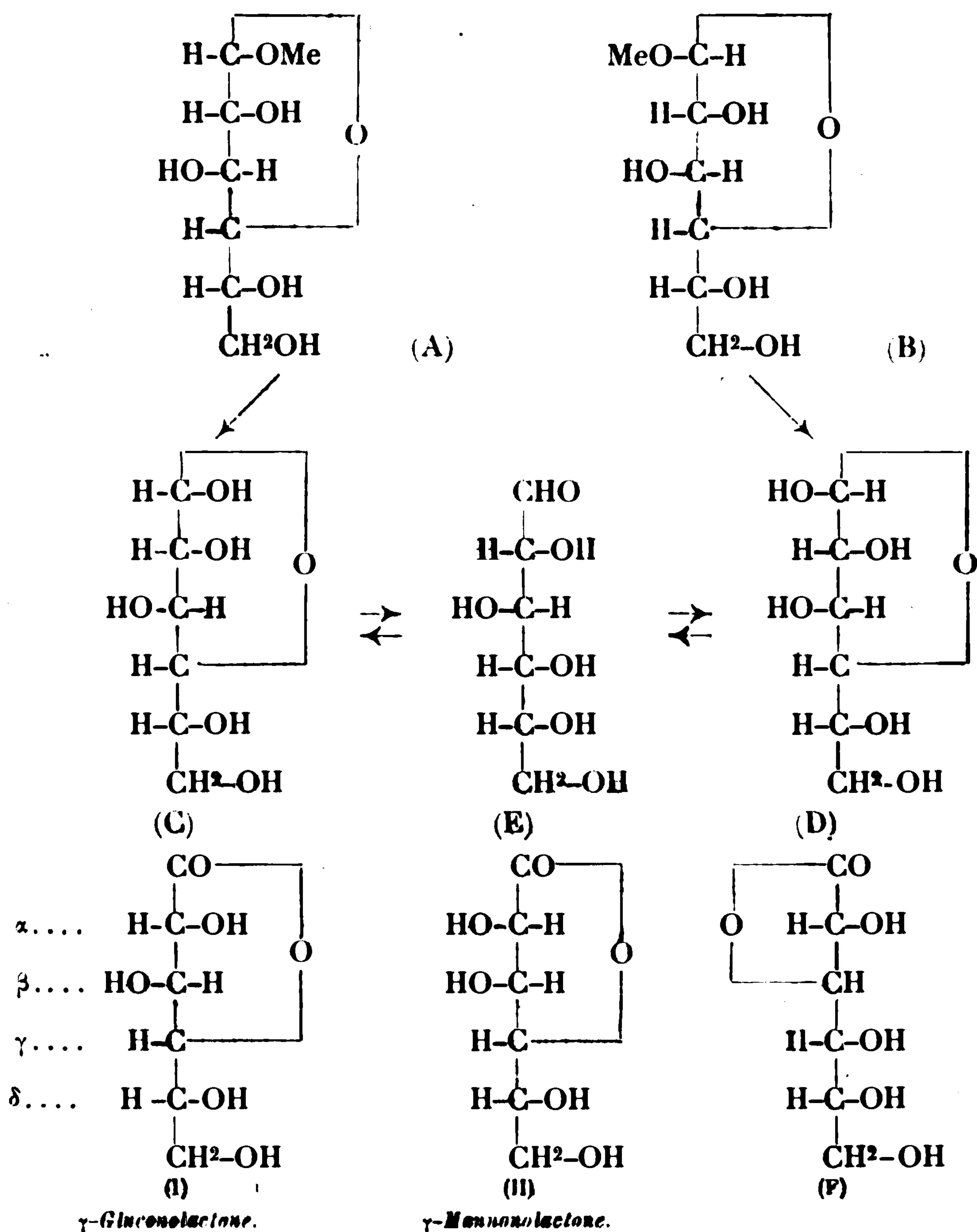
LA DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE DES HYDRATES DE CARBONE

Conférence faite le 28 février 1928,
à l'École supérieure de Chimie de la ville de Mulhouse,
devant la Section Strasbourg-Mulhouse
de la Société chimique de France.

Par Walter Norman HAWORTH,

Directeur du Département de Chimie à l'Université de Birmingham.

Il y a plus de quarante ans, Tollens et Fischer ont reconnu que les propriétés des glucosides et des disaccharides étaient expliquées de façon satisfaisante par la structure cyclique des sucres qui les constituent. Les formules de structure à cycle pentatomique (A et B) figuraient alors les α- et β-méthylglucosides cristallisés. Sur des bases théoriques, Simon (1), fut à même de rapprocher les deux formes cristallines connues de l'α- et du β-glucose (C et D), des formules cycliques déjà assignées aux α et β-méthylglucosides. E. F. Armstroug (2), détermina expérimentalement la corrélation existant entre un glucoside et le sucre correspondant; et, jusqu'à ces deux dernières années, le mode le plus simple de représentation de la transposition interne que subit le glucose lors de la mutarotation, fut celui figuré ci-dessous (C $\rightleftarrows$ E $\rightleftarrows$ D), dans lequel la chaîne ouverte aldéhydique (E) est considérée comme une phase intermédiaire entre l'α- et le β-glucose :



γ-*Gluconolactone*. γ-*Mannonolactone*.

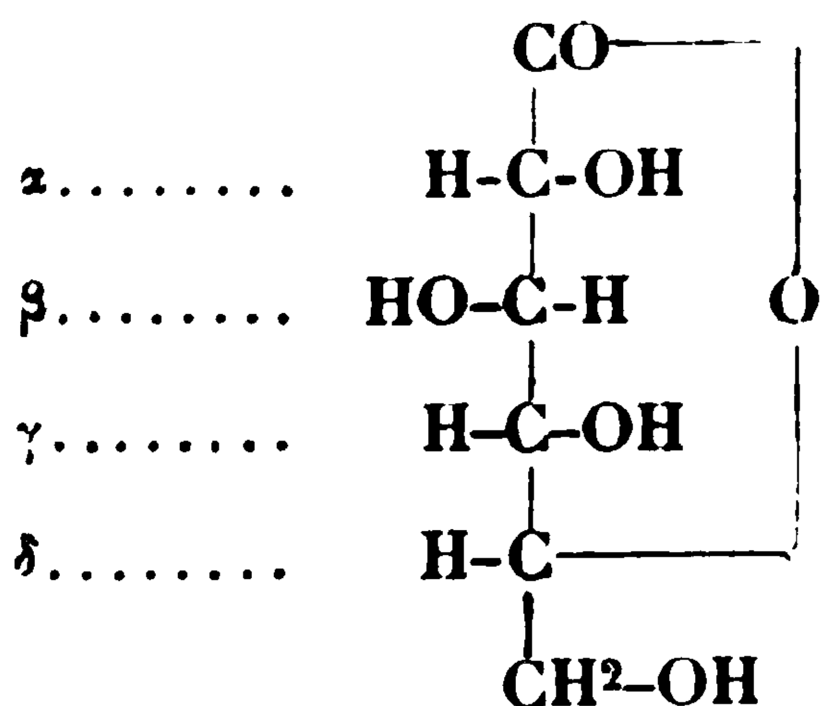
Le fait que ces formules de constitution aient été tacitement acceptées pendant une période aussi longue, sans confirmation expérimentale directe, peut paraître une fâcheuse omission à tous ceux qui étudient la chimie des hydrates de carbone. Mais il ne faut pas oublier que la base sur laquelle ces formules reposaient, était la formule de structure des lactones, qui sont étroitement apparentées aux sucres eux-mêmes, et qui fournissaient une analogie satisfaisante permettant de relier la structure d'un sucre à celle d'un dérivé déjà connu.

La formule admise pour les glucono- et mannono-lactones (I et II) (toutes deux cristallisées) les représente par une structure à cycle pentatomique, ou γ-lactones. La comparaison des propriétés optiques de 24 de ces lactones, dans les séries des sucres, a con-

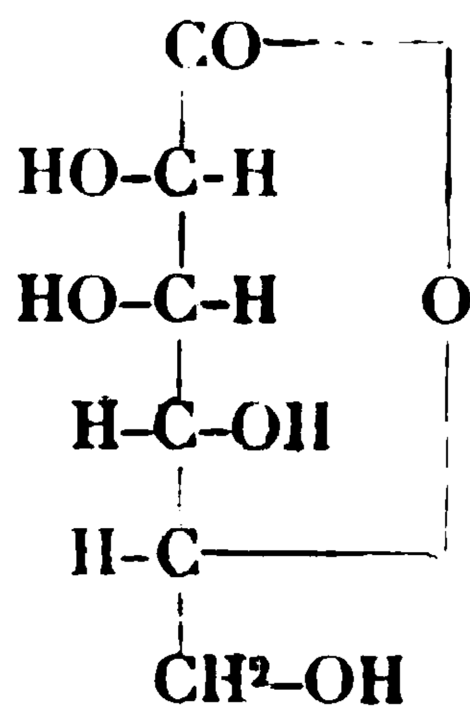
duit C. S. Hudson, à affirmer, sur des bases physiques, que toutes ces lactones étaient correctement formulées par des cycles pentatomiques, et l'exactitude de cette assertion est évidente, d'après les récentes études chimiques.

Ce résumé nous amène à l'année 1914, où deux remarquables communications ont fait leur apparition dans la littérature. J. U Nef (3) signale qu'il a isolé deux nouvelles lactones cristallisées, dans les séries du glucose et du mannose, et les décrit comme étant des β-lactones (F), donc de structure à cycle tétratomique. L'existence de deux types de structure pour les lactones, était dès lors évidente. J. U. Nef suggéra aussi que les α- et β-méthylglucosides connus, devaient présenter des différences d'ordre, non seulement stéréochimique, mais structural. Il posa ainsi la question de la validité des conclusions de E. Fischer, et préféra représenter l'un des méthylglucosides (A ou B) par une structure à cycle pentatomique, et l'autre par une structure à cycle tétratomique. Ces suppositions provoquèrent une protestation de la part de Fischer, qui défendit l'identité structurale des méthylglucosides par de nouvelles expériences, décrivant l'isolement d'une troisième forme de méthylglucosides ou forme γ (4). Le γ-méthylglucoside diffère des formes α et β déjà connues, en ce qu'il est liquide, aisément hydrolysable par les acides extrêmement dilués et qu'il peut être distillé sous vide. Fischer en tirait la conclusion, d'ailleurs erronée, que cette nouvelle forme de méthylglucoside était probablement apparentée à la soi-disant β-lactone (F) isolée par Nef par oxydation du glucose en acide gluconique, suivie d'une cyclisation.

Ces découvertes accrurent grandement la complexité de la chimie des sucres, et introduisirent de nombreuses incertitudes dans l'emploi des formules des hydrates de carbone pendant une dizaine d'années. Il nous parut nécessaires, à mes collègues de l'école de Birmingham et à moi-même, d'entreprendre une étude approfondie des propriétés et de la structure des lactones apparentées aux sucres simples. Cette étude a impliqué des séries de recherches laborieuses et minutieuses, fortement soutenues, toutefois, par l'enthousiasme que la signification des résultats avait suscité. Ce sont ces recherches que j'ai à vous décrire tout d'abord, et je ne puis mieux ouvrir mon exposé que par l'exemple du glucose, et du pentose correspondant, l'arabinose :



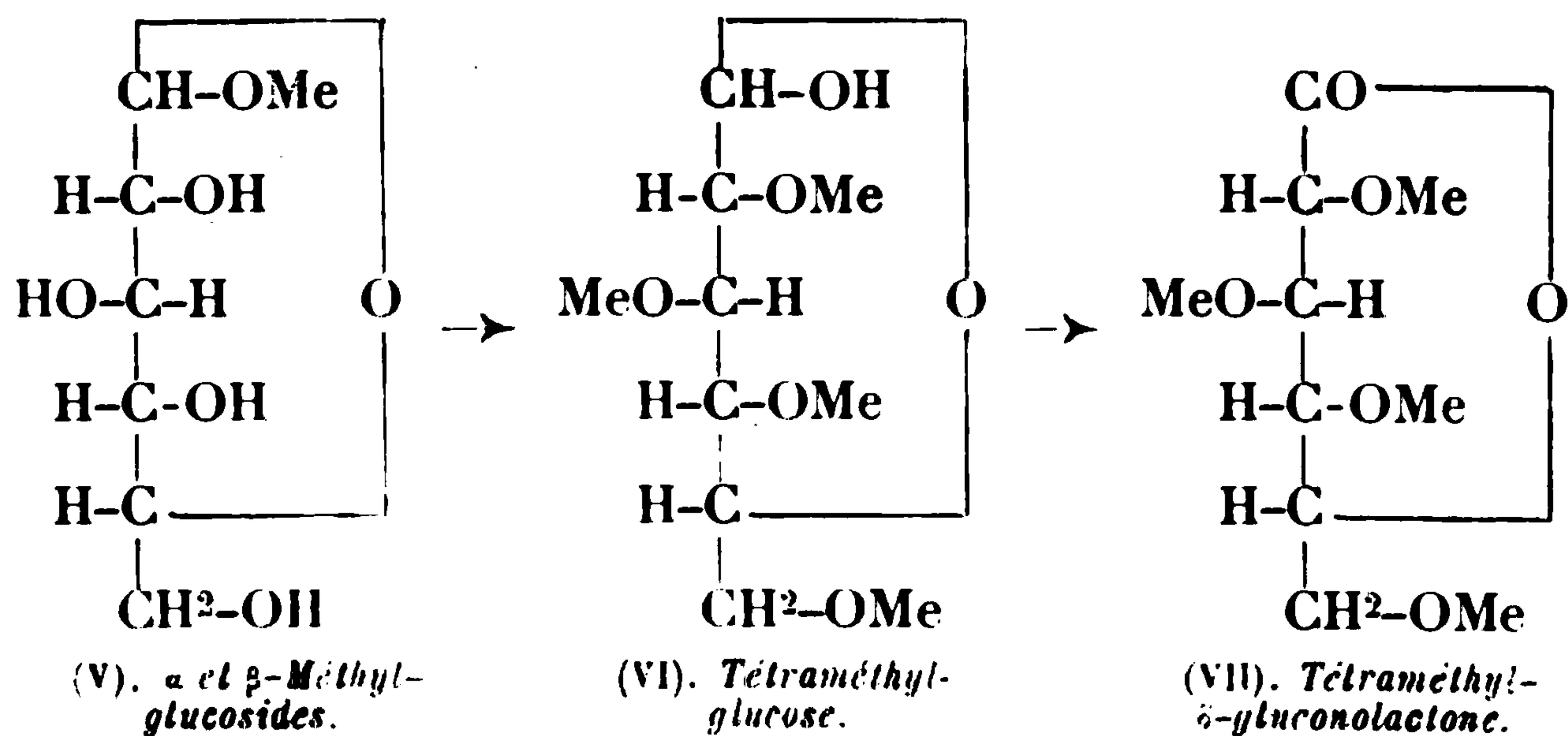
(III). δ-Gluconolactone.



(IV). δ-Mannonolactone.

Le plus probant, sinon le premier en date, de nos résultats, a peut-être été la découverte que les deux nouvelles lactones isolées par Nef, et décrites par lui comme des β-lactones, sont en réalité des δ-lactones, possédant donc un cycle hexatomique (5). Les γ-gluconolactones et γ-mannonolactones précédemment connues (I et II), diffèrent considérablement des δ-gluconolactones et δ-mannonolactones (III et IV), en ce que ces dernières sont aisément hydrolysables en solution aqueuse, avec passage à l'acide monobasique correspondant, tandis que les deux γ-lactones sont comparativement stables en solution aqueuse, subissant, avec plus de difficulté, l'hydratation en acide à chaîne ouverte. La question de savoir quel type de lactone correspond à un sucre normal, trouva bientôt sa solution. On n'y pouvait répondre par la seule étude des lactones non substituées, car celles-ci se transposent aisément l'une dans l'autre, par modification isomérique, par l'intermédiaire de l'acide correspondant. Il fut donc nécessaire de protéger les groupes hydroxyles des lactones, pour supprimer cette tendance à la transposition interne.

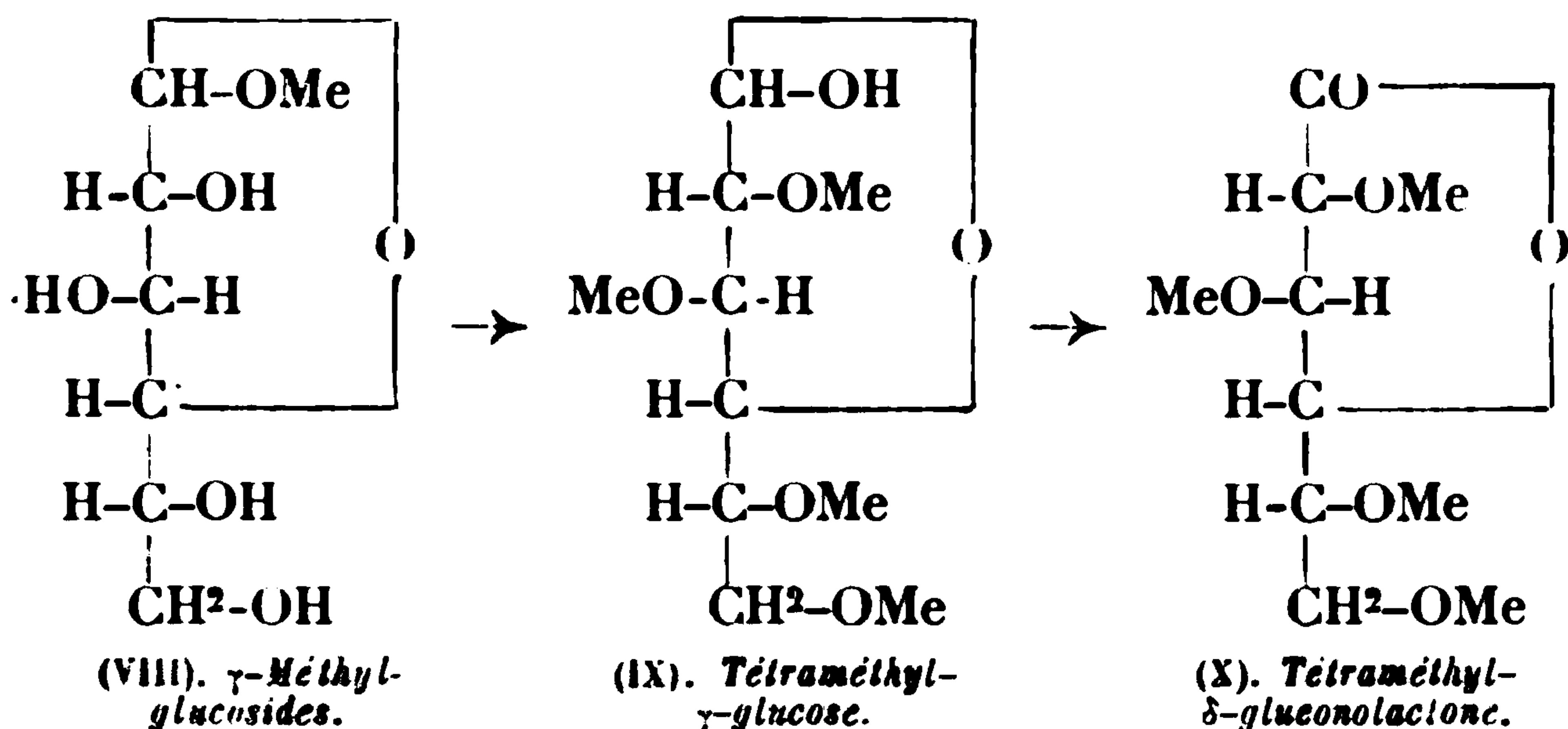
Nous avons obtenu les lactones méthylées de deux façons : (*a*) à partir des sucres méthylés, par oxydation; (*b*) à partir des lactones simples, par méthylation directe. Les exemples qui seront maintenant donnés, seront appuyés par la formulation moderne. Comme on le sait d'après les travaux de Purdie et de ses élèves (6), tous les groupes hydroxyles des glucosides sont aisément transformés en méthoxyles, par méthylation à l'aide de l'iodure de méthyle et de l'oxyde d'argent. Cette conversion est plus aisée encore par l'action du diméthylsulfate et des alcalis aqueux (7); à partir des α- et β-méthylglucosides (V), le produit obtenu, après hydrolyse des groupes méthylglucosides, est le tétraméthylglucose (VI), sucre cristallisé. Celui-ci, par oxydation par l'eau de brome, donne naissance à une tétraméthyl-δ-gluconolactone (VII), liquide, qui fut aisément identifiée en préparant sa combinaison cristallisée avec la phénylhydrazine (8). La phénylhydrazide de



(V). *α et β-Méthylglucosides.* (VI). *Tétraméthylglucose.* (VII). *Tétraméthyl-δ-gluconolactone.*

l'acide tétraméthylgluconique a fourni le premier corps de référence des séries des lactones.

Le troisième méthylglucoside de Fischer (VIII), que celui-ci



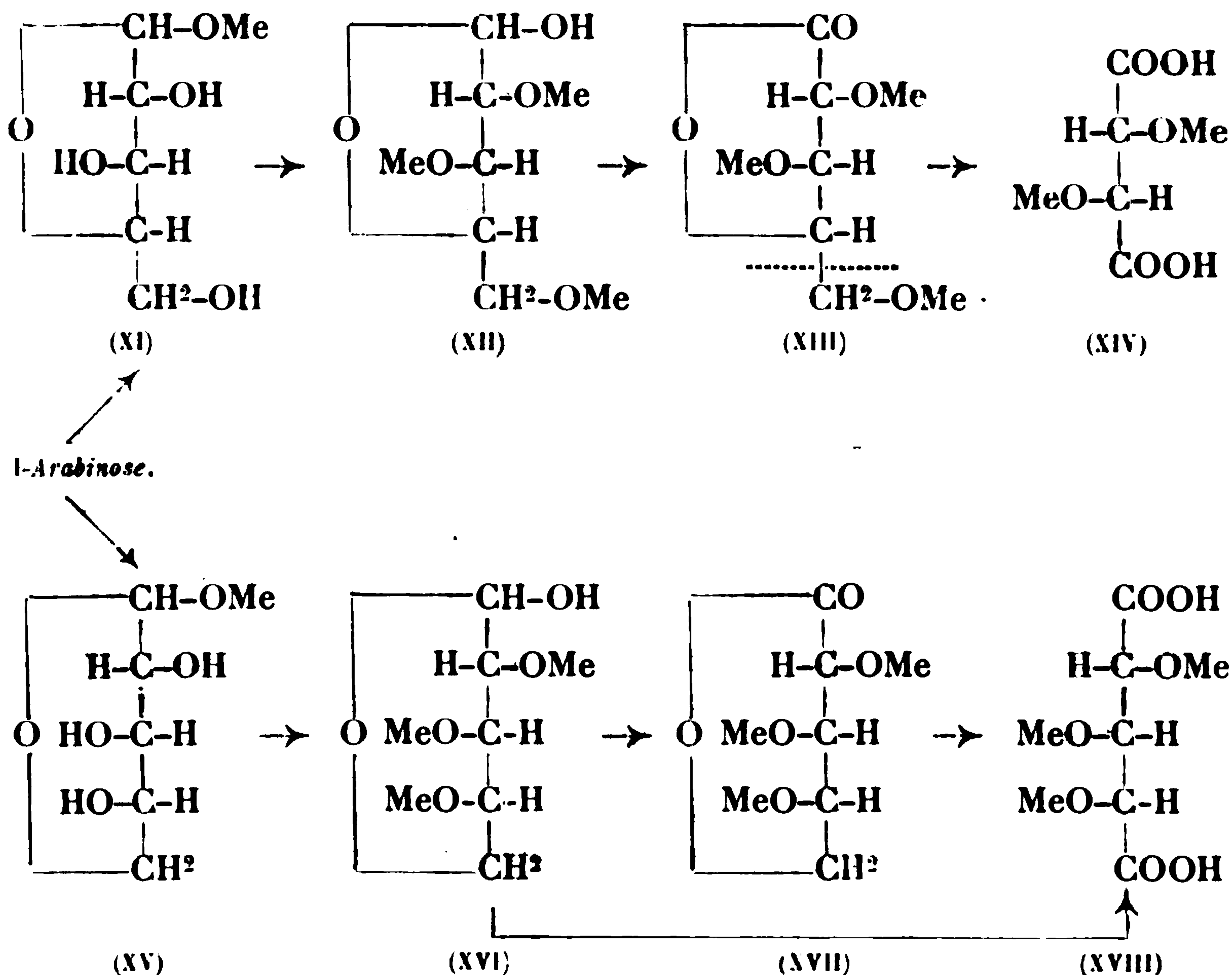
(VIII). *γ-Méthyl-glucosides.* (IX). *Tétraméthyl-γ-glucose.* (X). *Tétraméthyl-δ-gluconolactone.*

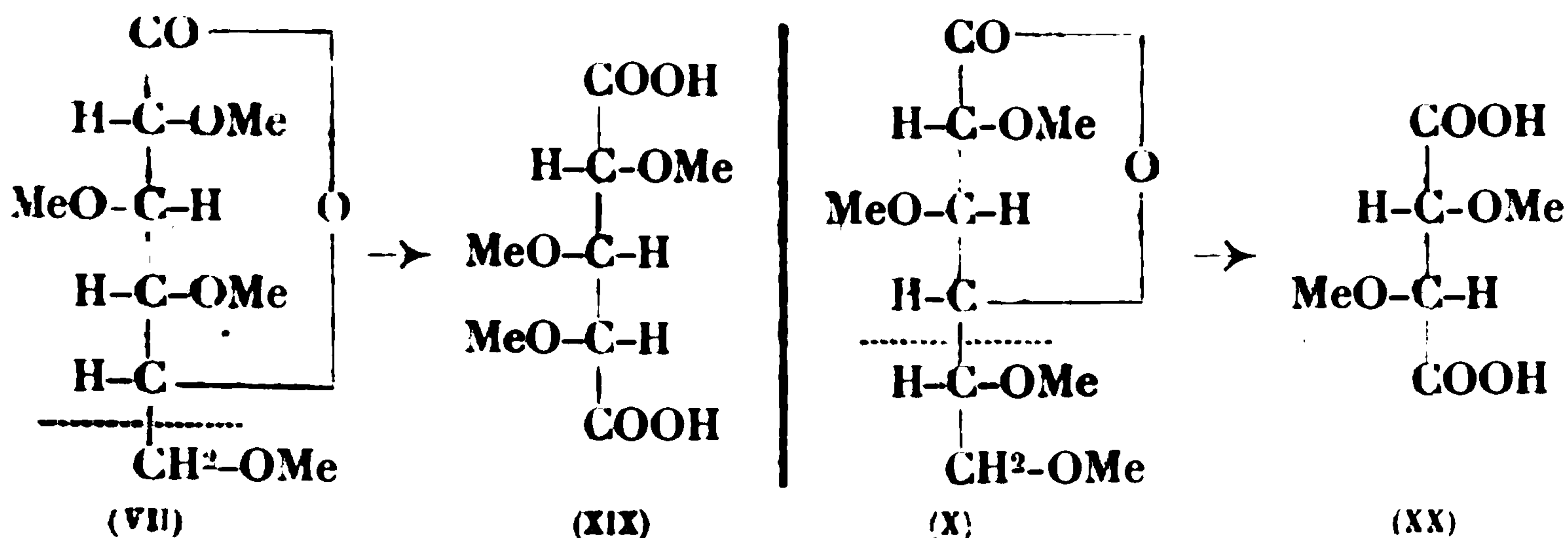
décrit comme étant la forme γ (*) donne naissance, par méthylation, à un tétraméthyl-γ-méthylglucoside (9) qui, à l'hydrolyse, conduit à un tétraméthylglucose liquide (IX). Celui-ci, par oxydation, donne une tétraméthyl-γ-gluconolactone cristallisée (10) (X), qui fournit également la phénylhydrazide cristallisée de l'acide tétraméthylgluconique correspondant. La lactone, ainsi que l'hydrazide, diffèrent profondément par leurs propriétés physiques, des produits analogues obtenus à partir du tétraméthylglucose cristallisé, provenant des α- et β-méthylglucosides de Fischer (V). La δ-lactone (VI) de cette dernière provenance, s'hydrolyse dix fois plus vite que la γ-lactone (X), dérivant du γ-méthylglucoside de Fischer. La tétraméthyl-δ-gluconolactone (VII) est exactement comparable à la forme non substituée, à cycle hexatomique, à savoir la δ-gluconolactone (III) qui avait été précédemment décrite par Nef comme la nouvelle β-lactone (F) correspondante au glucose; au contraire, la tétraméthyl-γ-gluconolactone (X). se comporte, à tous égards, de façon similaire à la gluconolactone non substituée (I), qui possède une structure à cycle pentatomique, comme on l'a depuis longtemps reconnu dans la littérature. En conséquence, nous basons sur cette découverte l'argument préliminaire suivant : les δ-lactones, ou lactones à cycle hexatomique, dérivant du glucose, indiquent, avec une clarté suffisante, la nature de la structure du cycle des α- et β-méthylglucosides. Par ailleurs, on a montré que la γ-lactone correspondait, en ce qui concerne la structure du cycle, non pas à la forme normale du glucose et de ses dérivés, mais à cette forme labile anormale, que l'on a caractérisée comme celle des sucres γ, que nous reconnaissons maintenant être des composés possédant une structure à cycle pentatomique. Donc il est prouvé que la vieille formule structurale de Fischer et Tollens pour les dérivés du glucose (A et B), n'est plus applicable à la forme normale des composés sucrés, tandis qu'elle représente correctement les formes γ.

(*) L'emploi, par Fischer, de la lettre « γ » n'implique aucune signification structurale, mais représente simplement une 3ᵉ variété, différente des variétés α et β. Le fait que la structure du cycle, ainsi que nous le montrons ici, comporte sa fermeture sur un atome de carbone γ-, est une simple coïncidence de terminologie.

On a pu atteindre ces conclusions en étudiant, côte à côte, les formes γ des sucres et leurs formes normales. Les formes normales peuvent être considérées comme celles qui sont habituellement apparentées aux méthylhexosides et pentosides, en provenance du même mode de préparation que celui adopté par Fischer dans l'obtention des α- et β-méthylglucosides. En adoptant, par ailleurs, un autre processus, similaire à celui employé par Fischer dans sa préparation des γ-méthylglucosides, nous avons pu isoler les γ-méthylarabinoside (XI), γ-méthylxyloside, et γ-méthylgalactoside (11), etc. A titre d'exemple, on a préparé, à partir du premier d'entre eux, une triméthyl-γ-arabinose (XII), par méthylation. L'oxydation de cette dernière a donné un produit cristallisé qui a été identifié comme triméthyl-γ-arabonolactone, possédant une structure à cycle pentatomique (XIII). Donc, dans la série de l'arabinose, comme dans la série du glucose, cette structure ne convient que pour la forme labile, ou forme γ, des sucres, et non pour leur forme normale. Par ailleurs, on a montré (12), de façon simultanée et indépendante, que la structure à cycle hexatomique, s'applique à la forme normale de la triméthyl-arabinose (XVI), obtenue à partir de la méthylarabinose ordinaire (XV). La triméthylarabinose normale, donne, par oxydation, une triméthyl-δ-arabonolactone (13) (XVII). Celle-ci s'hydrolyse, avec une extrême rapidité, en un acide, alors que la triméthyl-γ-arabonolactone est même plus stable que son analogue dans la série du glucose.

Le second mode d'attaque du problème de la constitution a été





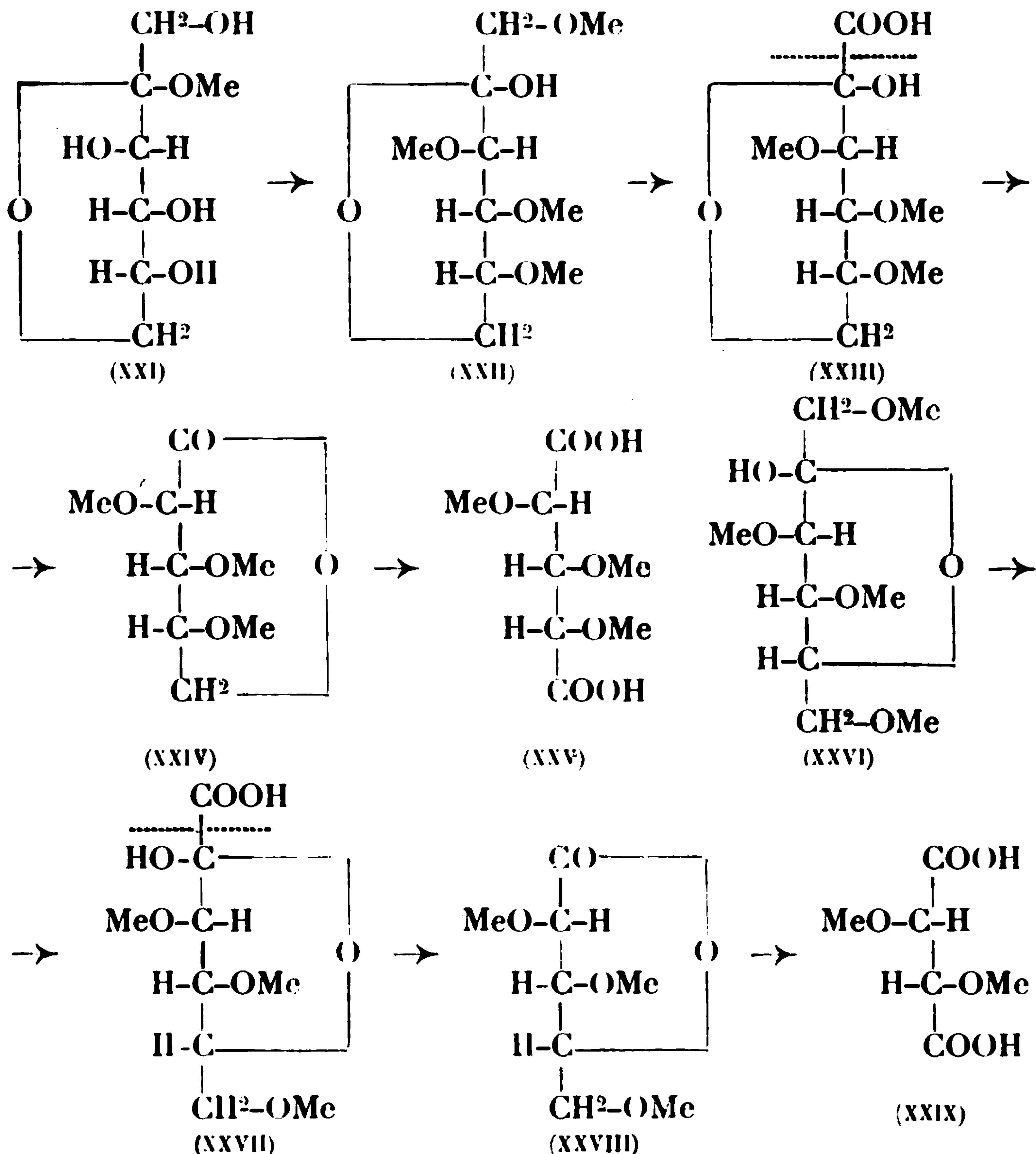
celui de l'oxydation des lactones. C'est ainsi que la triméthyl-δ-arabonolactone (XVII) passe, par oxydation (14) par l'acide nitrique, à l'état d'acide arabotriméthoxyglutarique, exactement comme le fait la forme normale de la triméthylarabinose (XVI). Par ailleurs, la triméthyl-γ-arabonolactone (XIII), donne, par oxydation, l'acide *d*-diméthoxysuccinique (XIV), donc, un composé à chaîne tétracarbonée (15). Le cycle, dans ce dernier cas, doit être formé de quatre carbones et un oxygène, et, en conséquence, la structure à cycle pentatomique est applicable au dérivé du γ-arabinose, dont il provient.

Une méthode très semblable de recherches a confirmé pour le cas du glucose les conclusions tirées de la discussion précédente. C'est ainsi que, la tétraméthyl-δ-gluconolactone (VII) obtenue à partir du tétraméthylglucose cristallisé et, initialement, à partir des α- et β-méthylglucosides de Fischer, a donné, par oxydation, l'acide *d*-xylotriméthoxyglutarique (XIX), donc un composé à chaîne pentacarbonée (16). Il est ainsi prouvé que la structure du cycle de la lactone, et du glucoside à partir duquel elle a été obtenue, comprend aussi cinq carbones et un oxygène; c'est bien un cycle hexatomique. De même, l'oxydation de la tétraméthyl-γ-gluconolactone cristallisée (X), donne un composé à chaîne tétracarbonée, à savoir, l'acide *d*-diméthoxysuccinique (XX). Les produits terminaux de ces expériences, consistant en acides glutarique et succinique substitués, ont été caractérisés par l'intermédiaire de leurs méthylamides cristallisées, que l'on a comparées avec les types obtenus de sources connues et sûres.

L'étude de sucres voisins, tels que le galactose (17), le mannose (18), le xylose (19) et le rhamnose a aussi confirmé ces conclusions. Il est inutile de la décrire en détail, les résultats ayant conduit aux mêmes généralisations quant à la structure du cycle. Ces généralisations sont également applicables au fructose et aux dérivés du γ-fructose, mais le mode d'approche, dans le cas du fructose, a nécessairement été différent de celui appliqué aux aldoses, et nous en décrirons maintenant les points saillants.

Dans des travaux antérieurs, j'avais démontré l'existence d'un reste γ-fructose dans le saccharose (20), et j'avais montré que le saccharose méthylé donne, par hydrolyse, non pas le tétraméthylfructose cristallisé normal (XXII), obtensible à partir du β-méthylfructoside (XXI), mais une variété liquide de tétraméthylfructose,

qui fut caractérisée comme étant un sucre γ. L'oxydation de la variété cristallisée, par l'acide nitrique concentré, a donné un acide triméthylfructuronique (XXIII), qui a pu être ultérieurement dégradé par le permanganate acide, en triméthyl-δ-arabonolactone cristallisée (21) (XXIV). Cette lactone, par oxydation ultérieure, donne l'acide triméthoxyglutarique (XXV). Il ne peut donc y avoir de doute que, dans le cas de la variété normale de fructose en provenance du β-méthylfructoside cristallisé, une structure à cycle



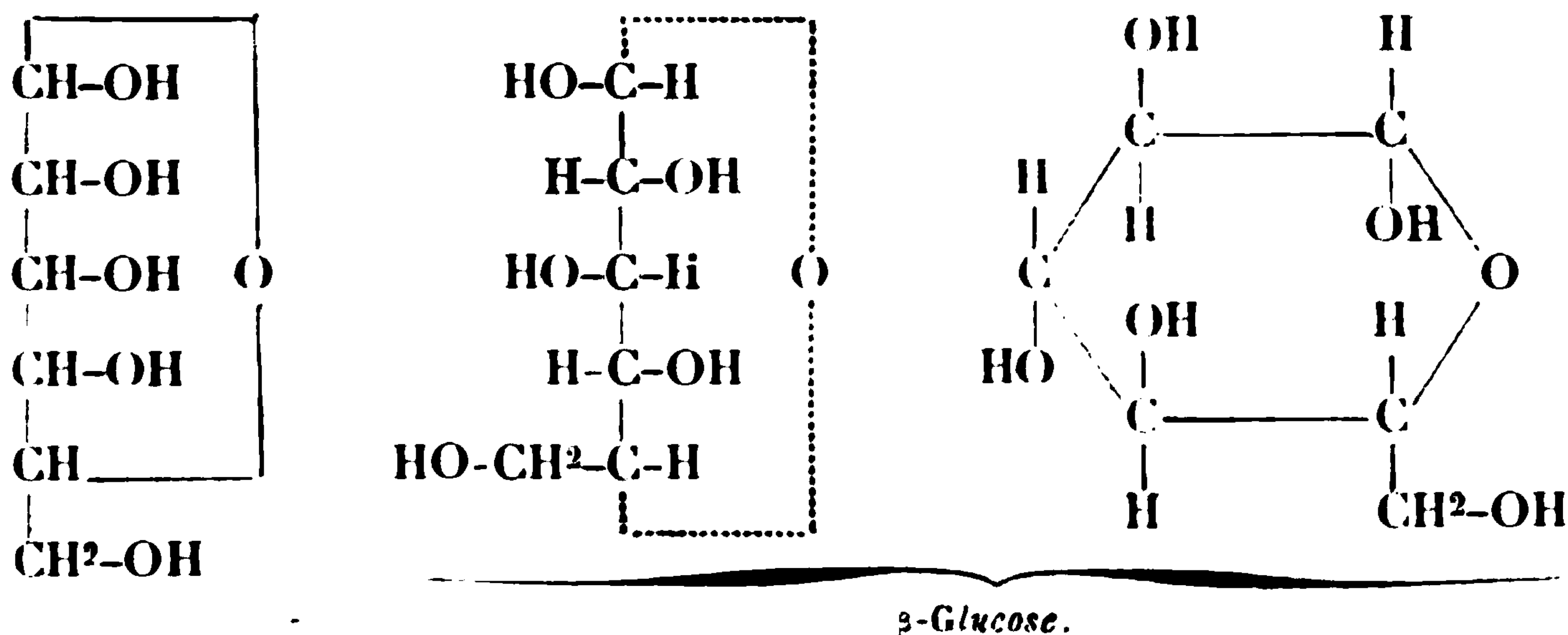
hexatomique ne convienne aussi bien que dans le cas du glucose et de l'arabinose.

L'oxydation du tétraméthyl-γ-fructose liquide (XXVI) dérivé du saccharose méthylé, a donné, par ailleurs, des résultats tout différents. On a isolé (22) à nouveau un acide triméthyl-fructuronique (XXVII), mais celui-ci diffère, en constitution, de celui précédemment décrit. Par exemple, il donne, par oxydation ultérieure par le permanganate acide, une triméthyl-γ-arabonolactone (XXVIII), qui est dégradée elle-même par l'acide nitrique, en acide *l*-dimé-

thoxysuccinique (XXIX), identifiable par l'intermédiaire de sa méthylamide cristallisée. Cette dernière est identique à un type préparé à partir de l'acide *l*-tartrique. Donc le dérivé γ-fructose a bien une constitution à cycle pentatomique, comme dans le cas des dérivés du γ-glucose.

Sept sucres ont été examinés, à la fois sous la forme normale et sous la forme γ, et aucune exception n'a été observée à la règle générale, exprimant que les formes normales ont des cycles hexatomiques, et les formes γ, des cycles pentatomiques. Les sucres plus rares, guiose, talose, lyxose et ribose sont actuellement en cours d'investigation. Aucune indication de l'existence, dans la nature, d'une forme γ, n'est encore apparue, sauf dans le cas du fructose. Dans la suite de ma conférence, je montrerai que, lorsque les restes glucose et galactose se rencontrent dans les disaccharides tels que le maltose, le cellobiose, le lactose, le gentiobiose et le mélibiose, ces restes sont du type à cycle hexatomique, et identiques à ceux que l'on peut préparer à partir des hexosides normaux.

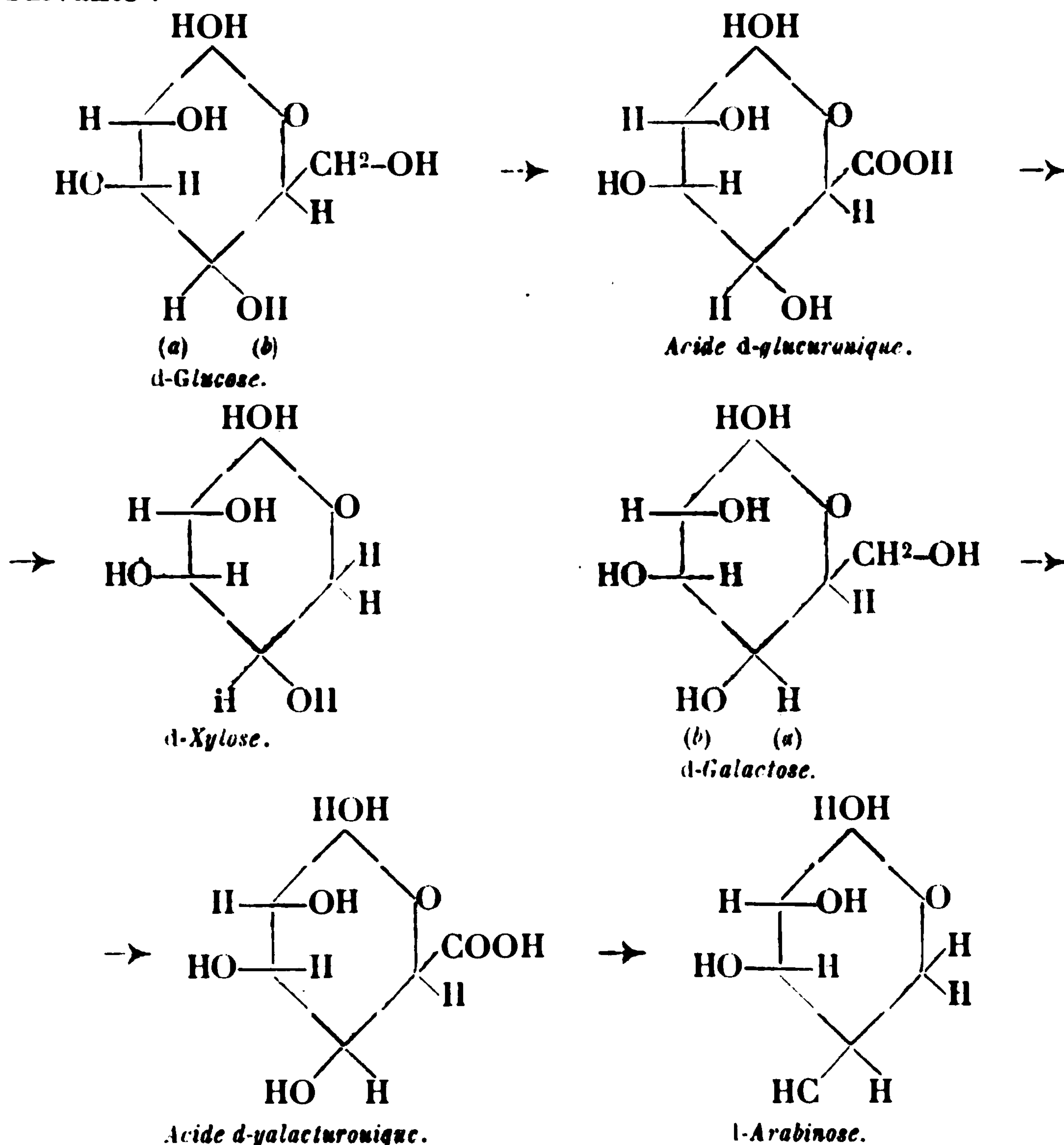
La forme normale du glucose, du galactose et du mannose peut en conséquence, être représentée par la première formule cyclique indiquée ci-dessous. Cette manière d'écrire tous les carbones en chaîne droite, maintient une convention qui rappelle la similitude avec les structures des aldéhydes et des acides. Mais, si l'on construit un modèle hexatomique, on voit que la nouvelle constitution des hexoses et des pentoses est représentée par une figure hexagonale analogue à celle du benzène (23). Cet arrangement géométrique explique aisément certaines propriétés des sucres. La distribution spatiale des substituants est encore mieux figurée lorsqu'on considère l'hexagone en perspective. comme dans la 3e formule, où les hydrogènes et les hydroxyles sont distribués au-dessus et en dessous du plan du cycle. Dans cette représentation du β-glucose, résidu très répandu dans la nature, on voit que les atomes d'hydrogène sont alternativement répartis au-dessus et en dessous du plan, de sorte que les groupes hydroxyles sont tous en position « trans » les uns par rapport aux autres. L'effet de la cyclisation sur le cinquième atome de carbone entraîne la rotation de l'hydrogène de ce chaînon, le rendant « trans » par rapport à l'hydrogène porté par le quatrième atome de carbone :



β-Glucose.

La relation entre les hexoses et les pentoses est clairement mise

en évidence lorsqu'on considère, dans le glucose ou le galactose, les réactions de la chaîne latérale correspondante au groupe -CH^2OH. Cette chaîne latérale devient, comme l'on sait, un groupe -COOH, dans l'acide glucuronique, ce qui montre l'analogie du glucose et de l'acide glucuronique avec, par exemple, l'alcool benzylique et l'acide benzoïque. De même que ce dernier peut aisément se transformer en benzène, de même l'acide glucuronique peut subir une perte d'acide carbonique, en donnant le xylose. Cela expliquerait la présence du *d*-xylose dans la nature et en particulier l'existence de chaînes xylose dans certains polysaccharides. De même, la présence simultanée, dans les gommes de fruits, du *d*-galactose et du *l*-arabinose, est illustrée par la transformation suivante :

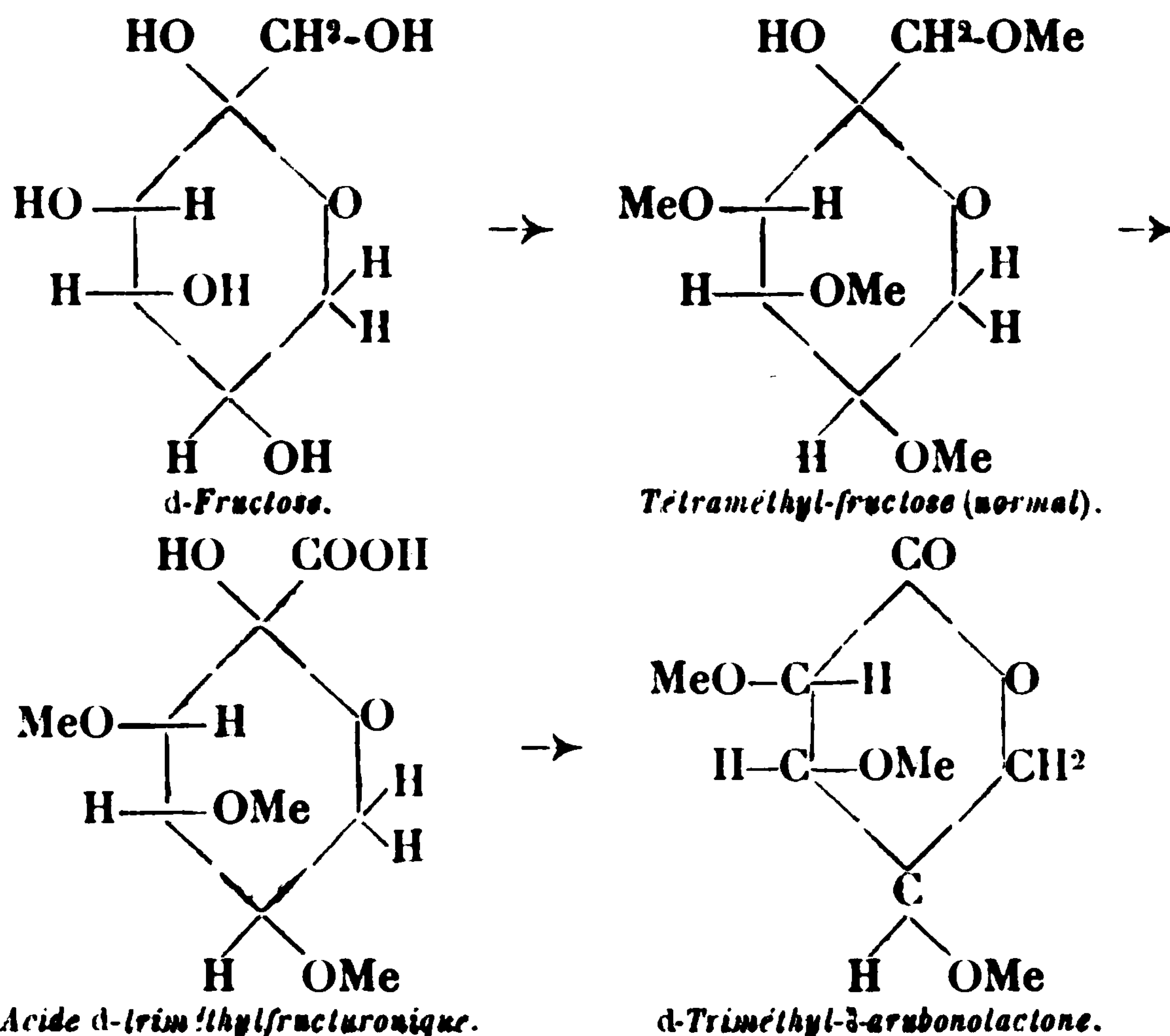


d-*Glucose*. *Acide* d-*glucuronique*. d-*Xylose*. d-*Galactose*. *Acide d-galacturonique*. l-*Arabinose*.

On remarquera que le glucose est probablement le premier sucre produit par la nature dans la plante, et que sa transformation en galactose implique l'inversion des groupes marqués ci-dessus (*a*) et (*b*).

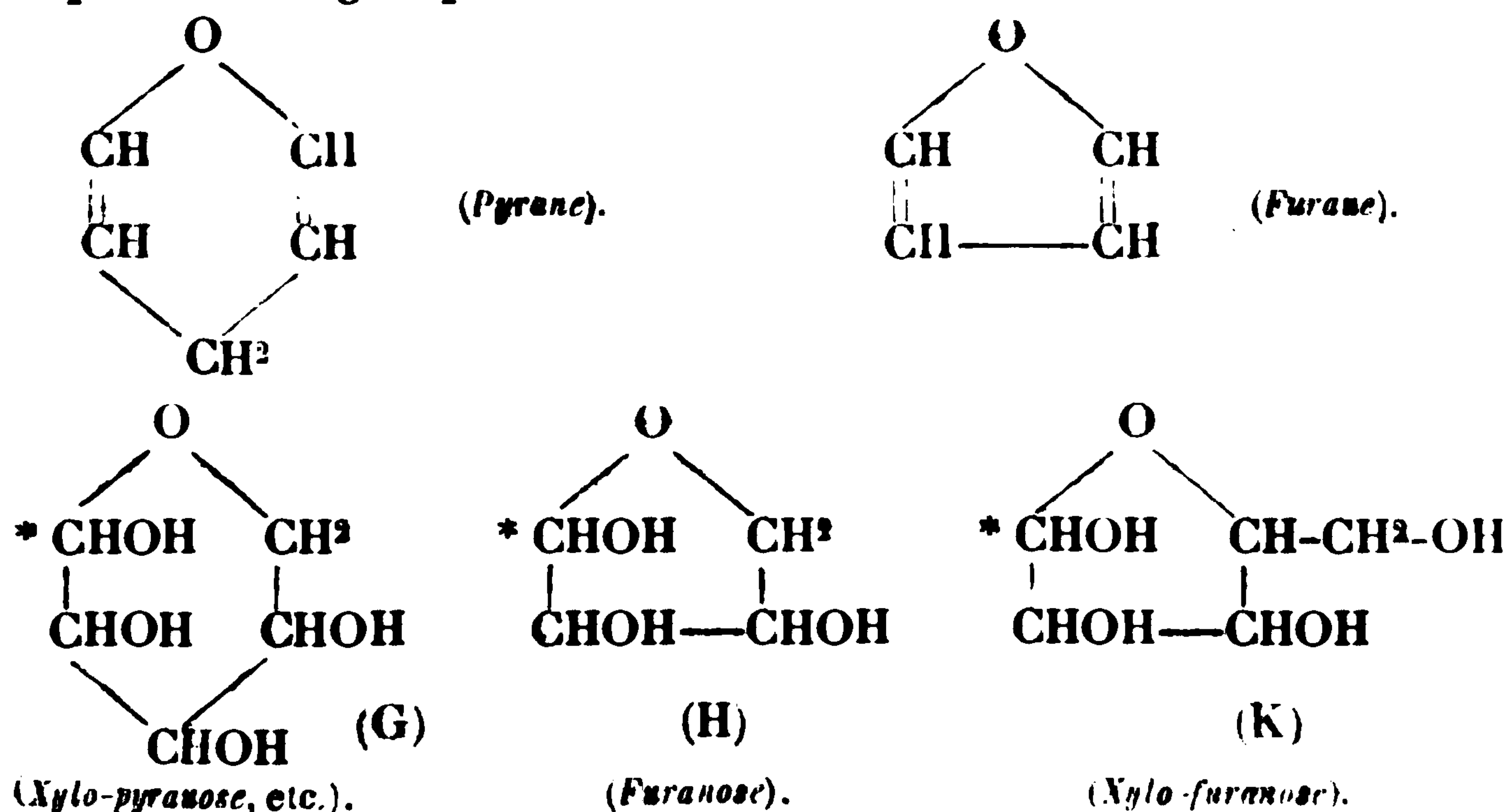
De même, pour les cétoses, le fructose est représenté par une formule hexagonale, possédant, toutefois, une chaîne latérale

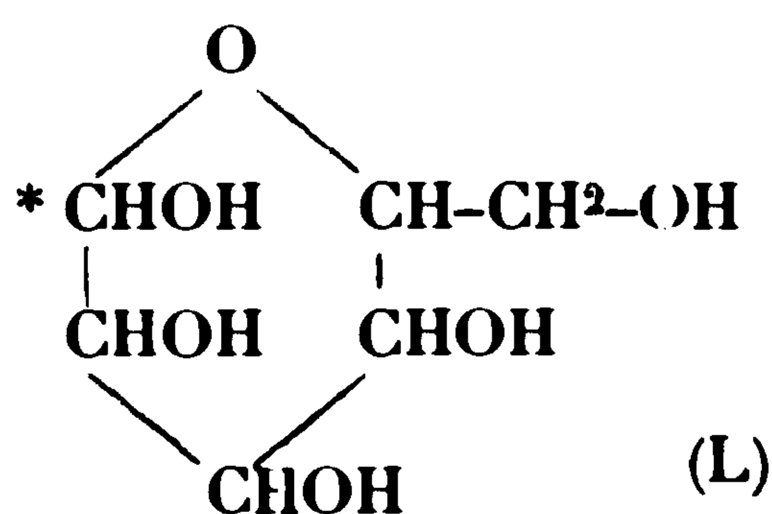
- CH^2OH fixée en position différente, à savoir, sur le groupe réducteur de la molécule :



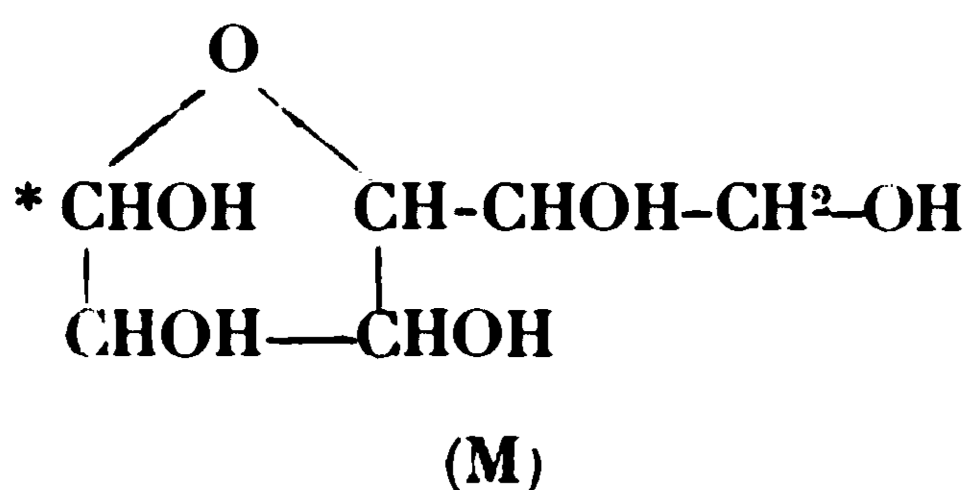
Ici encore, c'est la chaîne latérale qui, même dans le sucre méthylé, est la première à subir la transformation en un groupe carboxyle, et l'élimination de ce reste acide conduit ensuite à la formation de la *d*-arabonolactone correspondante.

On arrive donc à la conclusion générale que les formes des sucres à cycles pentatomiques et hexatomiques correspondent respectivement aux substances-mères, le pyrane et le furane. Sous leurs formes réduites et hydroxylées, ces types apparaissent dans les formules (G) et (H) ci-dessous, et, en vertu d'une nomenclature abrégée, pourraient être nommés Pyranose et Furanose, ce dernier étant le tétrose le plus simple possible (24). Un astérisque indique la position du groupe réducteur :

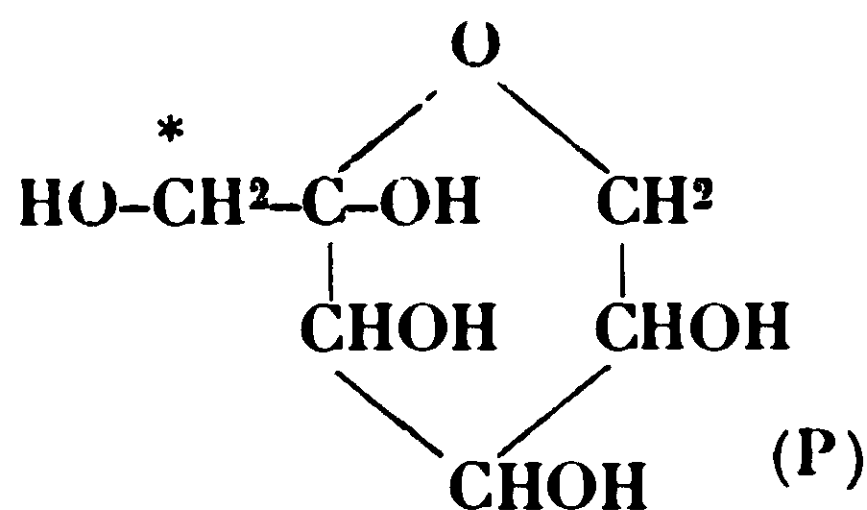



(L)

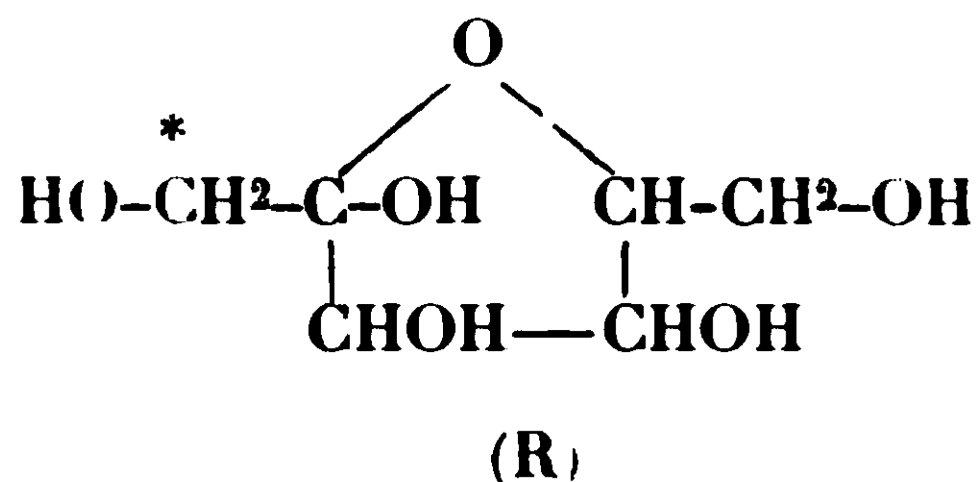
(*Gluco-pyranose*, etc.).


(M)

(*Gluco-furanose*, etc.).


(P)

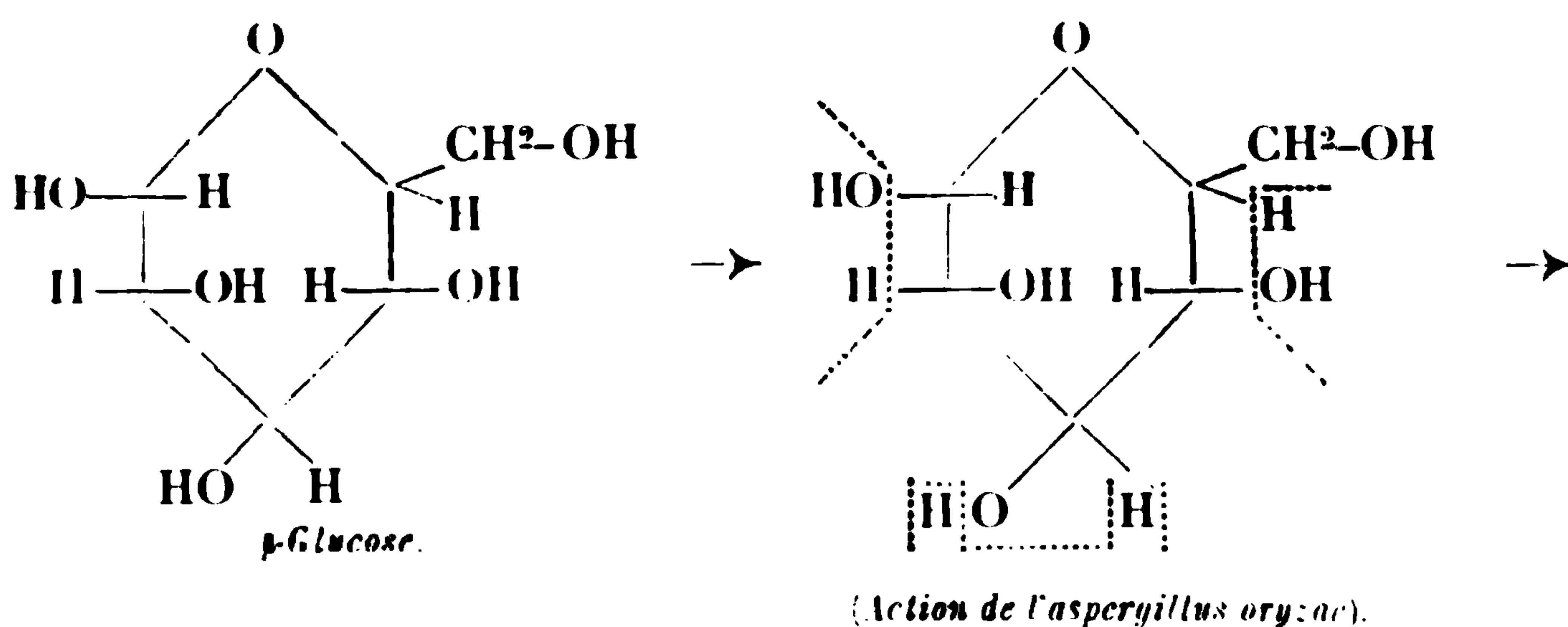
(*Fructo-pyranose*).


(R)

(*Fructo-furanose*).

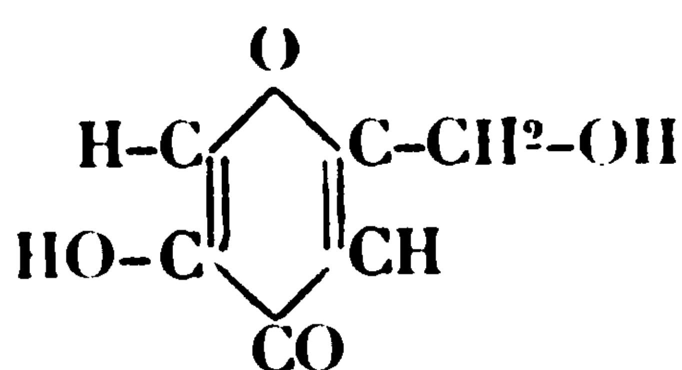
Les pyranoses seront donc les formes normales des sucres, correspondant aux α- et β-méthylglucosides, β-méthylxyloside, α- et β-méthylarabinosides, et α- et β-méthylgalactosides. Les formes furanose sont, par ailleurs, les sucres labiles ou sucres γ. La fixation d'une chaîne latérale au pentose (G) montre clairement la structure d'un hexose (p. ex. L) (glucose, galactose, etc.). De même, une chaîne latérale fixée sur (H) donne dès lors la représentation des séries γ- des pentoses (K), alors qu'en y fixant une chaîne latérale plus longue, on formulera les hexoses labiles, ou γ-(M). Si l'on adopte cette nomenclature, on pourra laisser de côté toute la terminologie confuse, jusqu'à présent associée au groupe des sucres. Les relations, à la fois structurales et stéréochimiques, seront clairement définies par les expressions gluco-pyranose, xylopyranose, etc., pour le hexose et le pentose types, le glucose et le xylose; par ailleurs on reconnaîtra comme gluco-furanose, xylofuranose etc., les formes labiles ou γ-. De la même façon, le cétose type, le fructose, sera nommé fructo-pyranose sous sa forme normale (P) et fructo-furanose sous sa forme γ-(R).

L'aisance avec laquelle certains sucres se transforment en furfurol sous l'action des acides minéraux a déjà suffi à apparenter quelques-uns d'entre eux au furane. On peut ajouter, en ce sens, que le tétraméthyl-γ-fructose, lorsqu'on cherche à l'acétyler, ou par action des acides minéraux dilués, se transforme en un dérivé du furfurol. Par ailleurs, la représentation du glucose par une structure à cycle hexatomique met en évidence son étroite parenté avec des substances de nature pyranique, parenté résultant de la transformation de ce glucose, par action de l'Aspergillus oryzae, en un dérivé du pyrane, à savoir, l'acide Kojique, qui apparaît lorsque ce micro-organisme est cultivé sur le Koji, ou riz étuvé (25). Au contact du glucose, cet organisme transforme un dixième du sucre présent en acide Kojique :



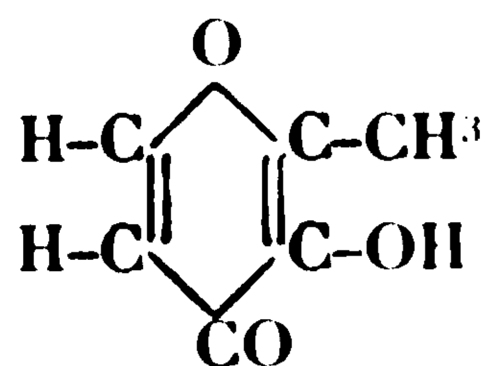
β-Glucose.

(Action de l'aspergillus oryzae).



Acide Kojique.

De même, l'un des produits que l'on peut isoler en chauffant le malt, est le maltol, qui est ia méthylhydroxypyrone formulée ci-après :

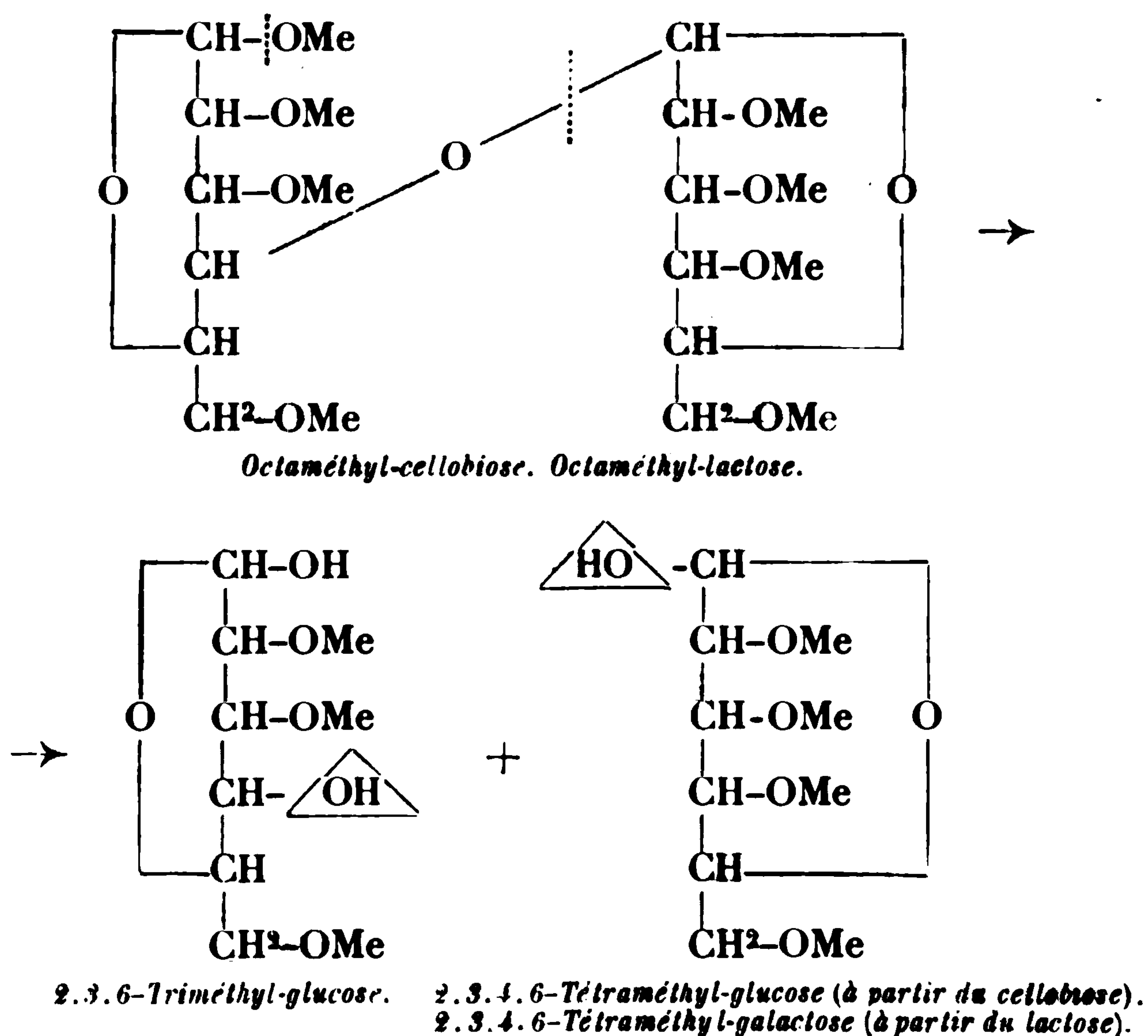


Maltol.

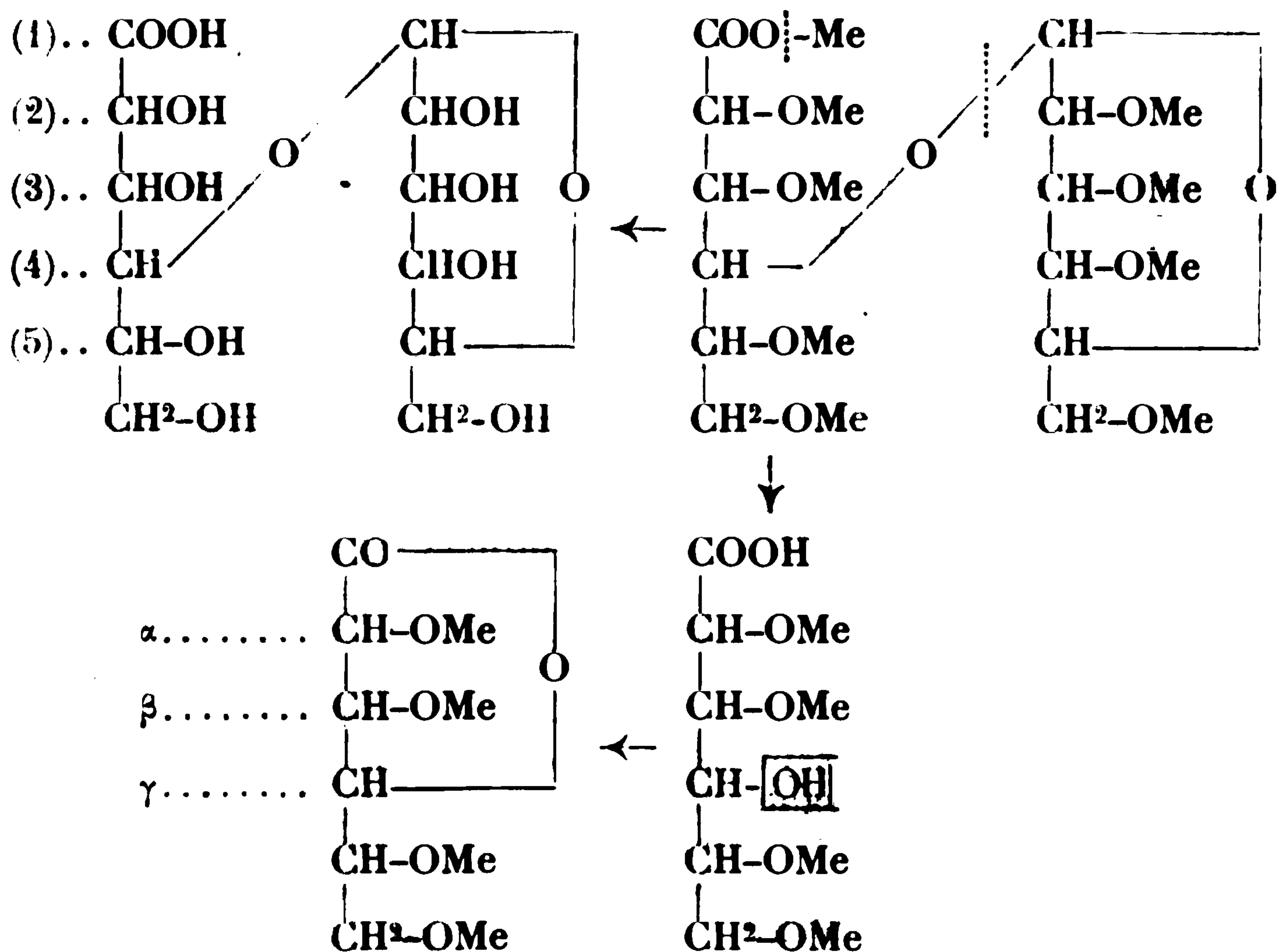
Les pigments des plantes, tels que les anthocyanines et les hydroxyflavones, possèdent une structure pyranique ou pyronique, montrant qu'ils sont probablement originaires des sucres.

Disaccharides.

La détermination de la structure des disaccharides a été effectuée de la façon suivante. Les huit groupes hydroxyles disponibles de la formule $C^{12}H^{22}O^{11}$ peuvent être protégés par les méthodes de méthylation, en employant comme agents le diméthylsulfate et les alcalis, et en terminant la méthylation par le réactif de Purdie (iodure de méthyle et oxyde d'argent). Le clivage hydrolytique du disaccharide entièrement substitué conduit alors à deux composants qui peuvent être séparés. La détermination de la structure de chacun de ces composants conduit à une indication préliminaire sur la structure du biose. Par exemple, l'octaméthylcellobiose et l'octaméthyllactose peuvent recevoir la formule ci-dessous (26), l'hydrolyse de chacun d'eux conduisant aux produits indiqués.

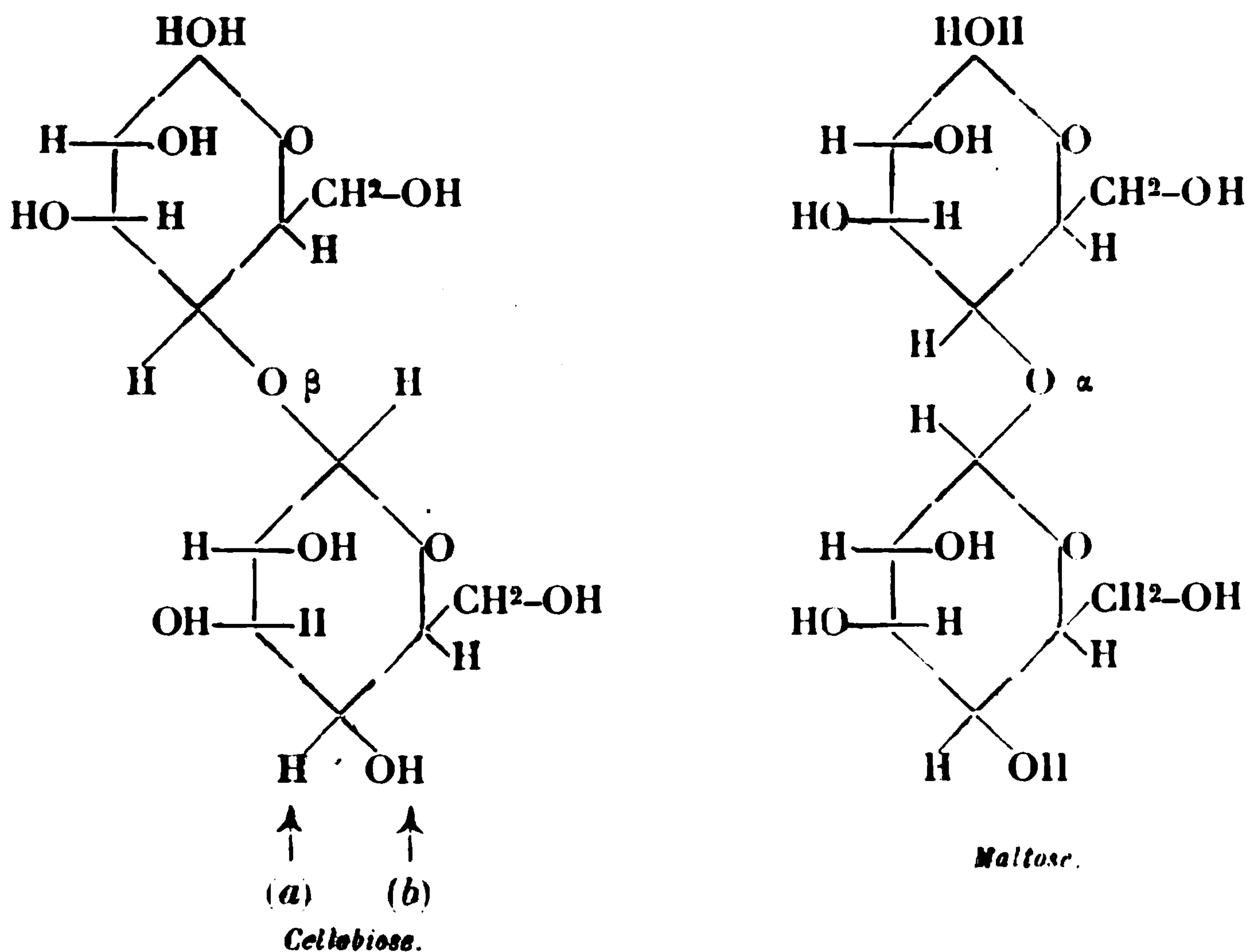


Ces résultats ne sont pas, en eux-mêmes, définitifs. Il est nécessaire de vérifier la présence d'une liaison biosique, fixant, en position 4, un reste glucose. Ce n'est que lorsque cette preuve aura



été donnée, que l'on pourra faire un choix entre les deux positions 4 et 5, possibles pour (*a*) la liaison biosique et (*b*) le cycle du hexose. Or, le maltose, le cellobiose et le lactose donnent chacun, par oxydation à l'eau de brôme, un acide bionique, et tous ceux-ci peuvent être représentés, provisoirement, par la première formule ci-devant, montrant l'ouverture du cycle de l'unité hexose réducteur, par transformation en acide. La méthylation de cet acide conduit à un ester méthylique octaméthylé qui, par clivage hydrolytique, donne, pour une moitié, un acide tétraméthylgluconique, et pour l'autre moitié, le tétraméthyl-glucose au galactose (27). L'acide tétraméthylgluconique se transforme aisément en tétra. méthyl-γ-gluconolactone cristallisée et non en δ-lactone isomère. Il s'ensuit donc que la liaison biosique existait en position γ- ou 4, dans la chaîne de l'acide gluconique, et ceci confirme la structure déjà annoncée par les résultats préliminaires.

Les constitutions des trois disaccharides : maltose, cellobiose et lactose, sont donc les suivantes :



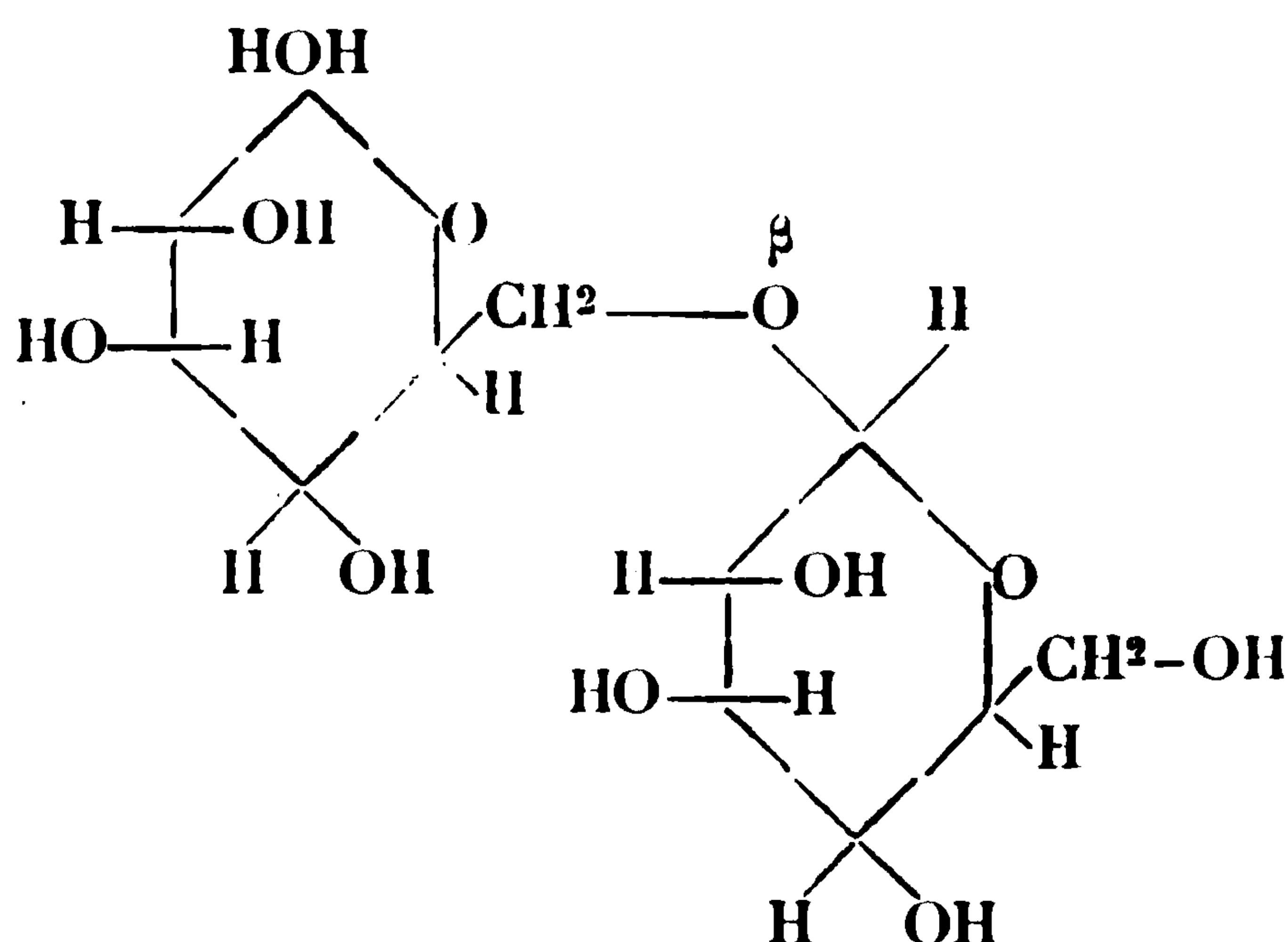
Cellobiose.

Maltose.

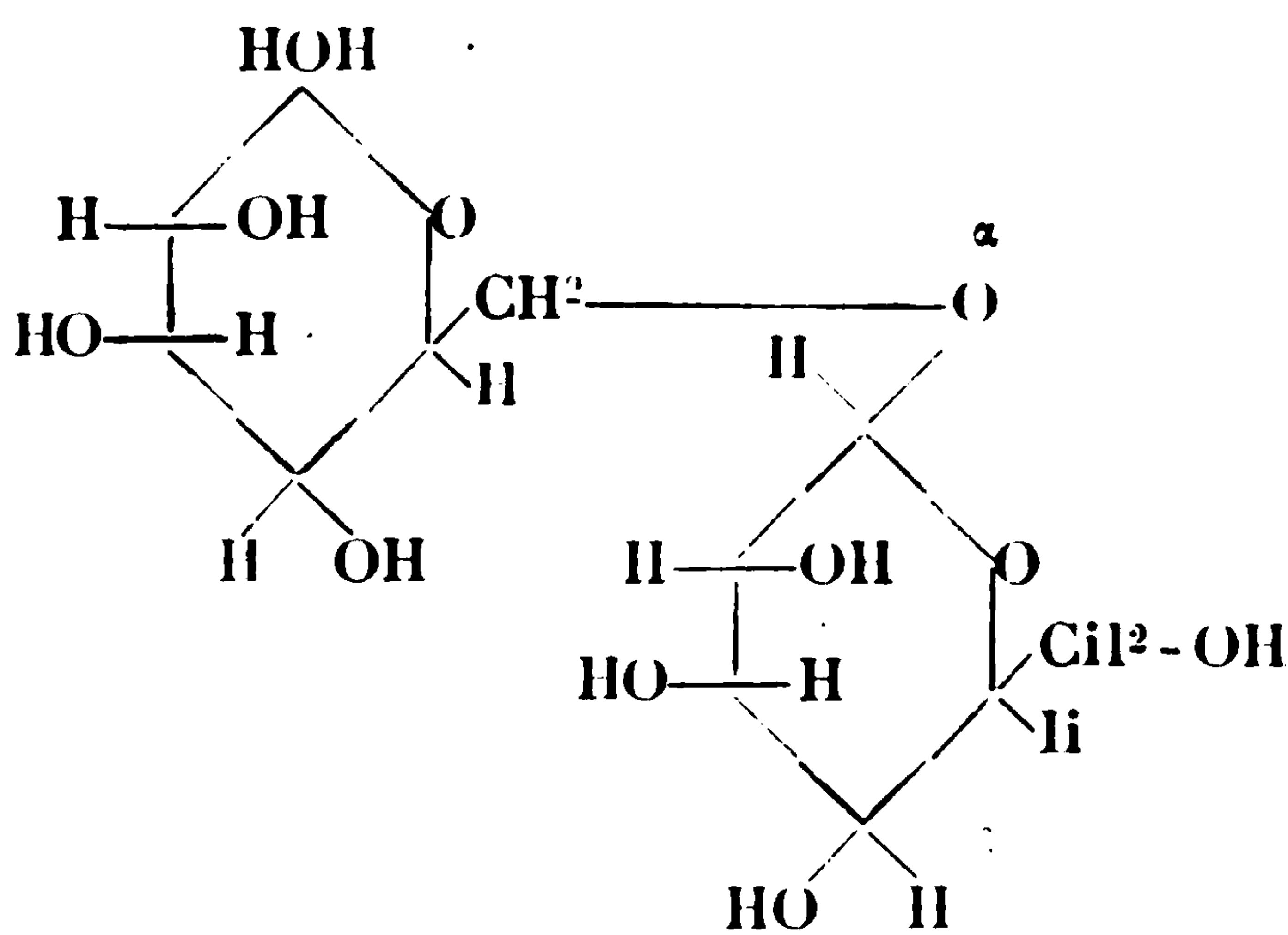
Dans le lactose, les groupes (*a*) et (*b*) du cellobiose sont inversés.

Par des méthodes analogues à celles déjà décrites, les formules de constitution du gentiobiose (28) et du mélibiose (29), ont également été déterminées. Ces bioses ont un reste hexose fixé à l'hydroxyle de la chaîne latérale portée par le reste hexose réducteur.

Le problème de la constitution du saccharose a présenté de grandes difficultés, tant théoriques qu'expérimentales. Comme l'on sait, le saccharose, qui a un pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = + 66°,5$, donne, par hydrolyse, du sucre interverti de pouvoir rotatoire



Gentiobiose.

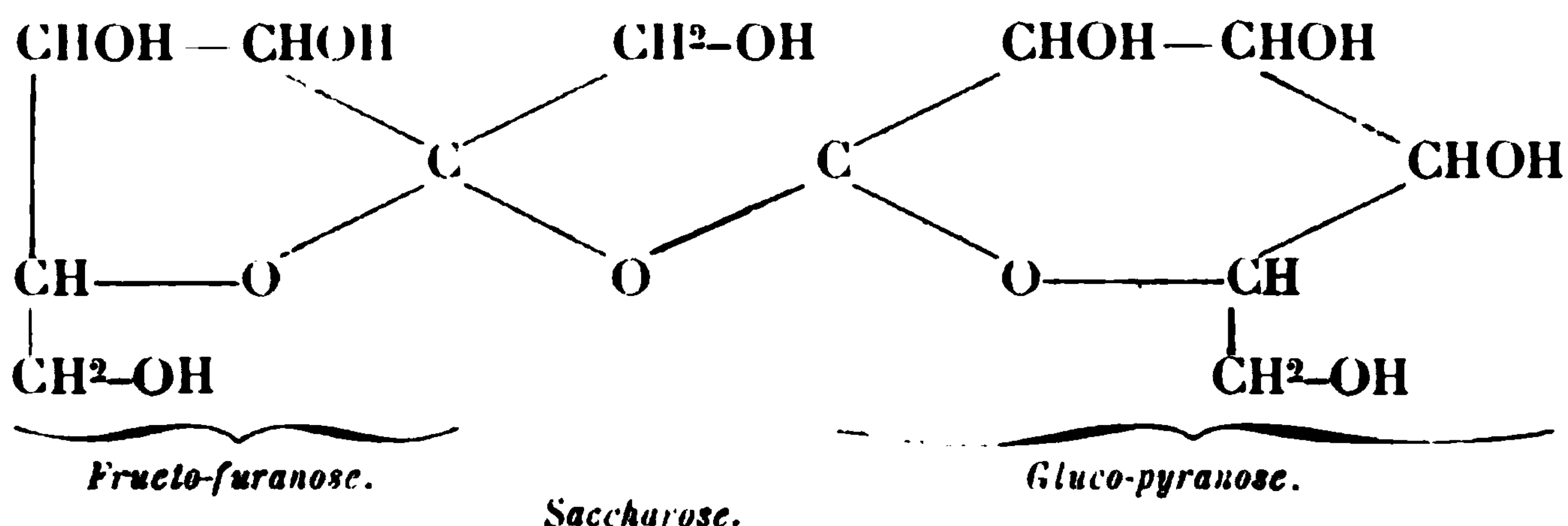


Mélibiose.

$(\alpha)_D = -20°,5$. Par ailleurs, on a remarqué que l'octaméthylsaccharose de pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = +66°,5$ donne un mélange de glucose et de fructose méthylés ayant un pouvoir rotatoire de $(\alpha)_D = +56°,5$, de sorte que l'hydrolyse n'entraîne pas de changement de signe. En travaillant avec le heptaméthylsaccharose, on a pu isoler le composant fructose, en tant que tétraméthyl-fructose ayant un pouvoir rotatoire de $(\alpha)_D = +31°$, tandis qu'à partir de l'octaméthyl-saccharose, on a isolé aussi le tétraméthylglucose cristallisé de pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = +82°$. On a montré que ce composant fructose est un dérivé du fructose labile, ou γ-fructose, et nous pouvons donc représenter les changements de structure qui surviennent dans la formation du fructose à partir du saccharose, de la façon suivante :

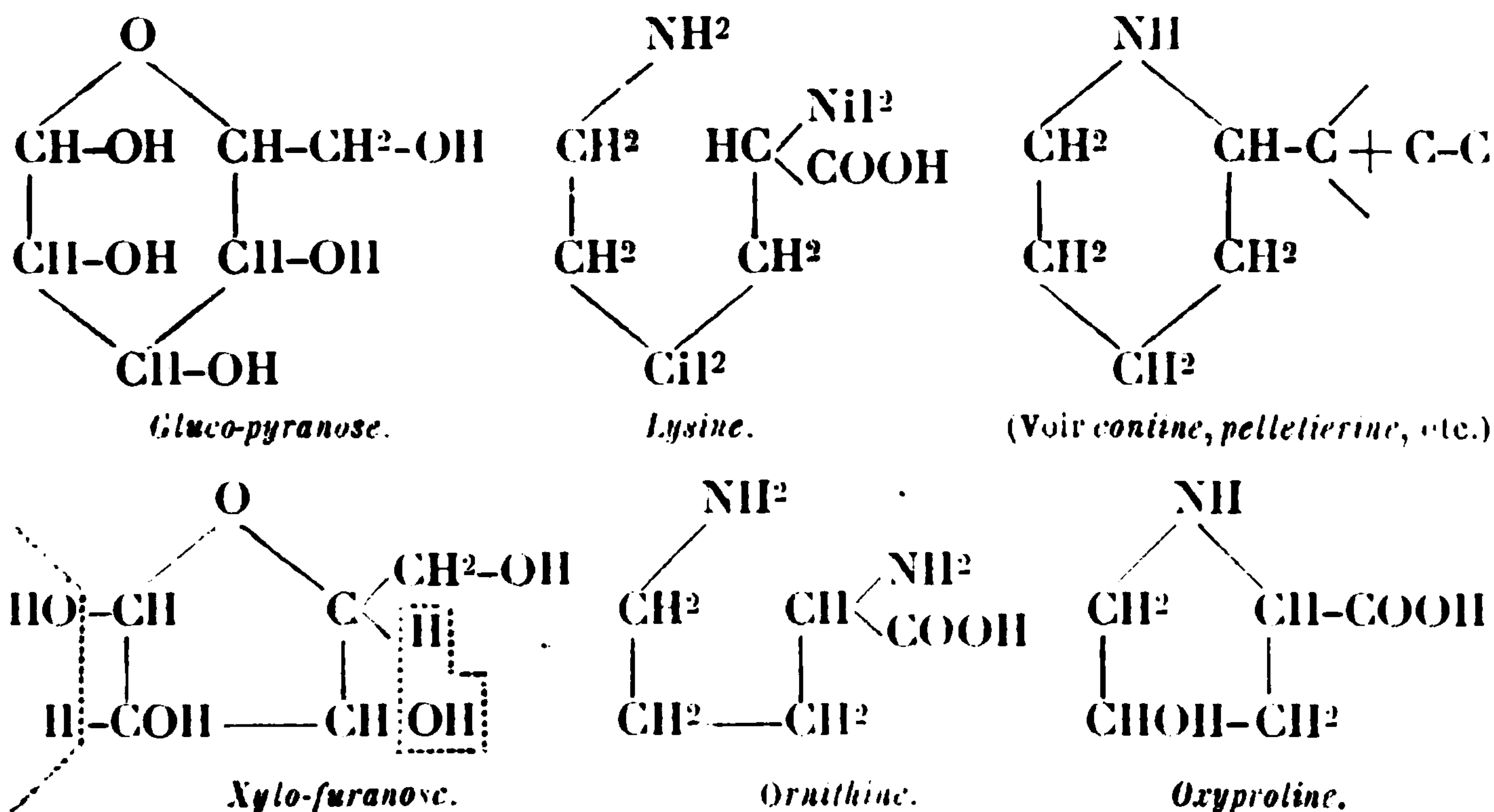
Saccharose ⟶ glucose (normal + fructose (labile)
↙
fructose cristallisé (normal)
lors de l'isolement.

Les difficultés impliquées par l'isolement d'un spécimen pur de tétraméthyl-γ-fructose, à partir du saccharose méthylé, ont été surmontées avec succès (30), et ce spécimen a été soumis à un examen attentif, dans le but de déterminer sa structure. Les résultats obtenus sont exprimés dans les formules précédentes (N°s XXVI à XXIX) et le saccharose doit donc avoir la constitution :



Fructo-furanose. *Saccharose.* *Gluco-pyranose.*

Il est très probable qu'il existe une étroite parenté entre les hydrates de carbone et les protéînes, et il paraît clair, d'après les analogies suivantes, que ces deux groupes, les plus importants des dérivés organiques, possèdent une commune origine. La structure squelettique de plusieurs amino-acides suggère une parenté que l'on ne doit pas sous-estimer, bien que la place ne nous permette que de mentionner la lysine, l'ornithine, l'arginine et, parmi les imino-acides cycliques, la proline et l'oxyproline, que nous comparons ici avec le glucose normal et le γ-xylose.

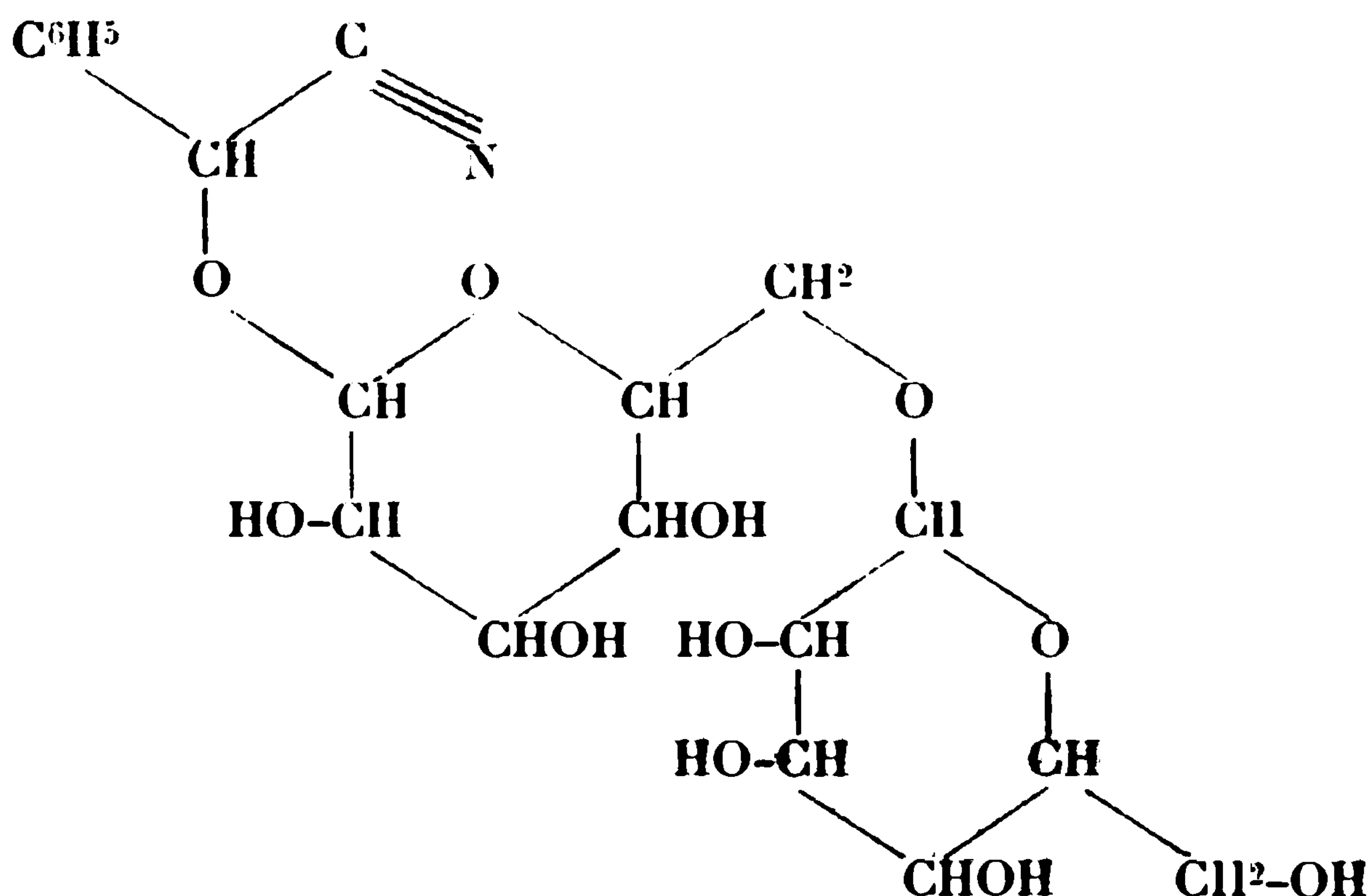


Gluco-pyranose. *Lysine.* (Voir *coniine, pelletiérine*, etc.)
Xylo-furanose. *Ornithine.* *Oxyproline.*

De fréquentes indications tendent à la fois à prouver que les protéines et les alcaloïdes doivent être formés dans la plante, par l'intermédiaire des sucres et des glucosides.

La parenté du glucose avec la coniine, la pelletiérine, la ψ-pelletiérine et l'isopelletiérine, dans lesquelles la chaîne latérale du sucre s'est probablement condensée avec l'acétaldéhyde ou avec un triose, en est un exemple (voir ci-dessus). La formule d'un gluco-

side type, tel que l'amygdaline (31), basée sur les nouvelles structures des sucres, laisse à penser que, dans ce cas comme dans bien d'autres, l'on pourrait mettre en évidence la transformation en alcaloïde :

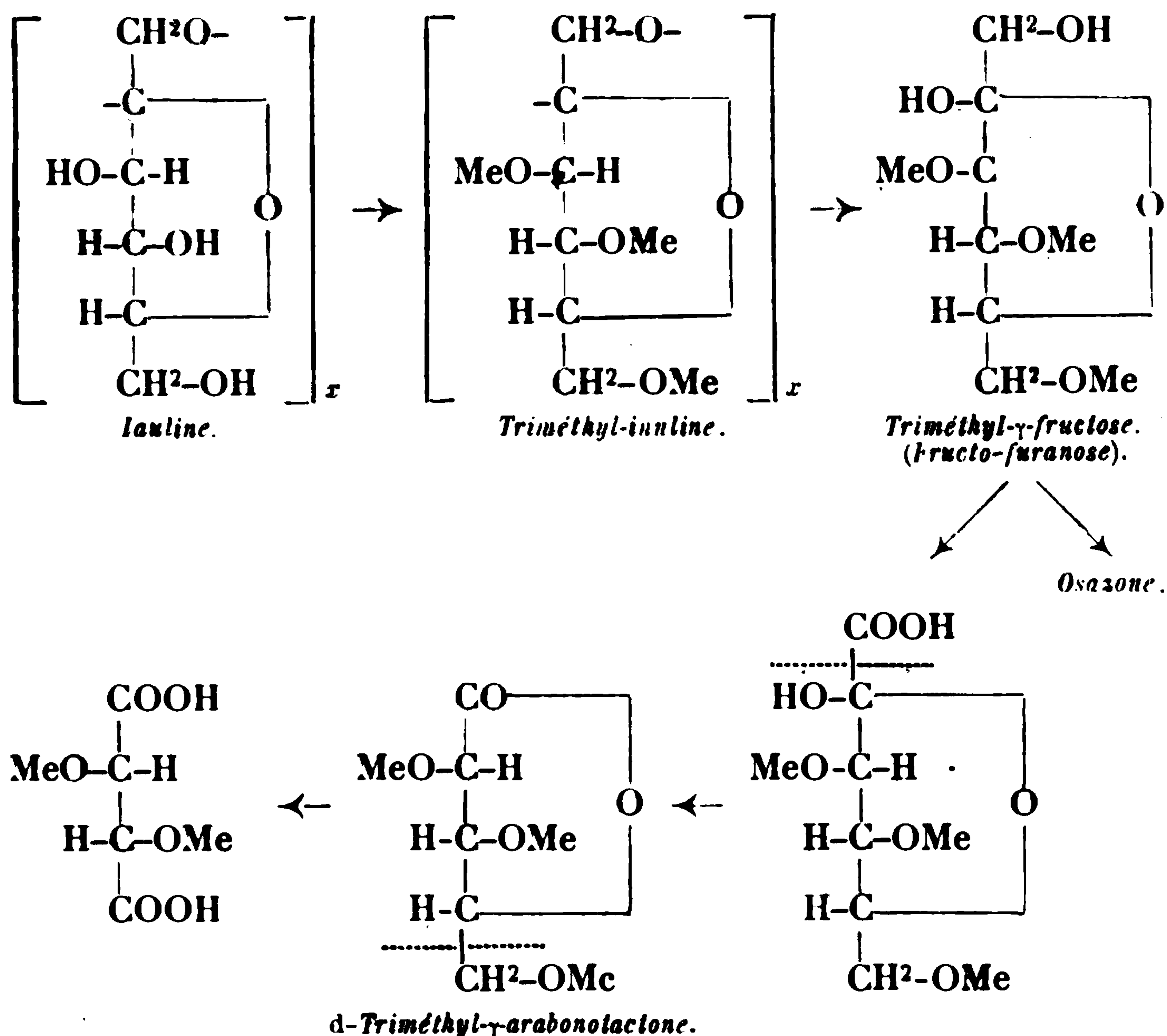


Amygdaline.

Polysaccharides.

Nous dirigeons nos travaux ultérieurs vers le problème de la structure des polysaccharides. Dans ce domaine, les hypothèses et les formules rivales sont nombreuses ; mais on peut penser que les déterminations de structure, dans les séries des disaccharides, apporteront une aide appréciable à la résolution de ce problème. La détermination de la structure du reste γ-fructose dans le saccharose a une signification immédiate en ce qui concerne la constitution de l'inuline. On était arrivé à admettre, préalablement, la présence d'un semblable reste dans l'inuline (32), mais l'absence de connaissance de la forme cyclique du fructose et, en particulier, des points de jonction des restes fructoses qui constituent l'inuline, avait conduit à des formules erronées. On voit (33) maintenant que l'inuline contient les restes fructose sous la forme fructofuranose, dont les unités contiguës sont liées par les positions 1 et 2. C'est ainsi que la triméthylinuline donne, par hydrolyse, un triméthyl-γ-fructose, qui conduit à une osazone cristallisée, et qui peut aussi subir une dégradation en triméthyl-γ-arabonolactone, substance cristallisée, donnant également une phénylhydrazide cristallisée. La connaissance précise de la structure de la lactone a donc ouvert la voie à une figuration plus claire de la constitution du polysaccharide inuline.

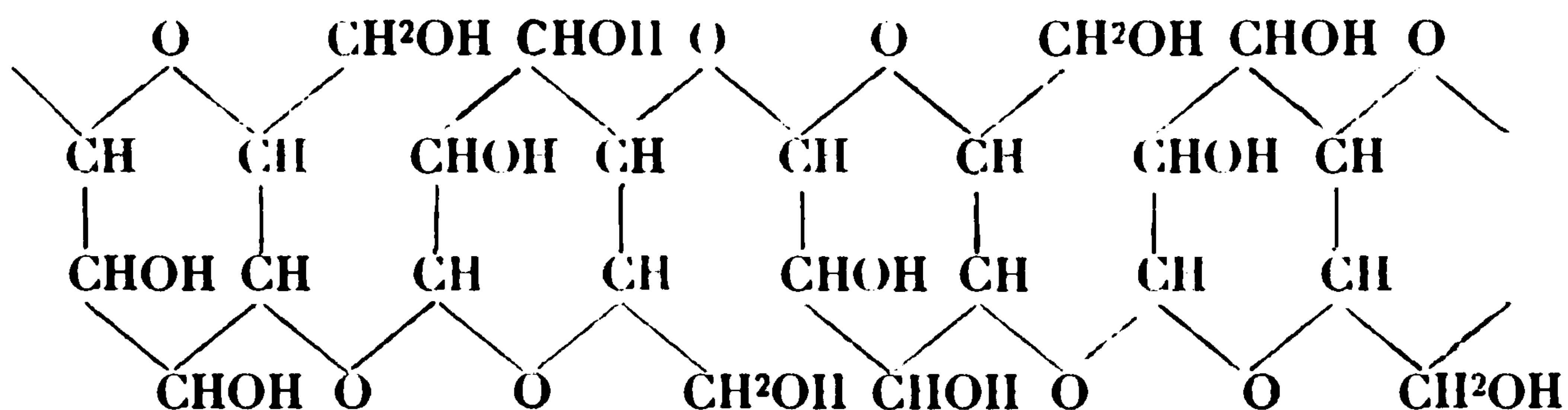
De même, l'acétolyse de la cellulose donne, comme l'on sait, 60 0/0 du disaccharide cellobiose, acétylé. La constitution du cellobiose a déjà été discutée dans les pages précédentes. Il ne paraît pas nécessaire de laisser de côté ces faits probants, lorsqu'on tente un effort constructif de la figuration de la constitution de la cellu-



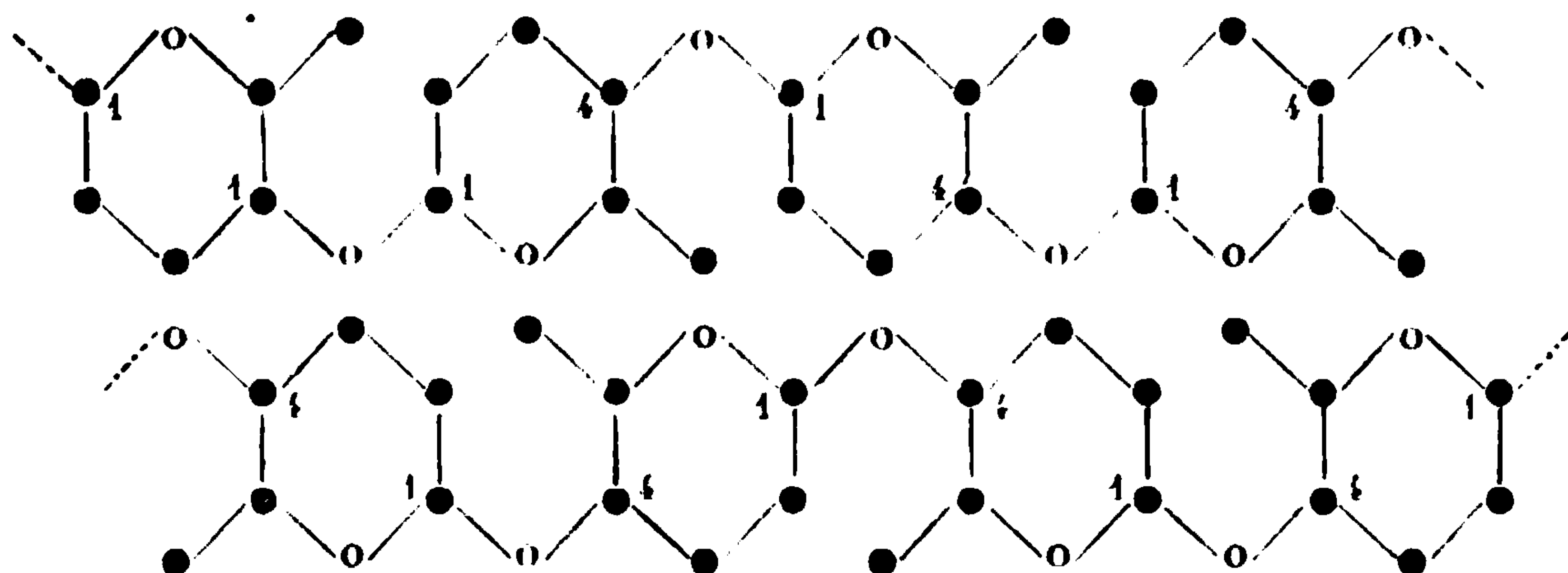
lose. Les hypothèses récentes, qui suggèrent que ce polysaccharide est formé d'unités anhydro-glucose (1 : 4, 1 : 5) liées par quelque genre de valence autre qu'une valence primaire, ne paraissent pas devoir être conservées. Le triméthyl-anhydro-glucose, qui devrait correspondre à une unité, dans la triméthylcellulose, a été préparé, et ne possède aucune parenté avec la triméthylcellulose (34). Nous retombons donc sur la relation possible entre la cellulose et le cellobiose. Les roentgénogrammes nous fournissent un appui important, en confirmant la présence, dans le polysaccharide, de cycles hexatomiques (gluco-pyranose); et jusqu'à présent la conception la plus fructueuse sur la structure de la cellulose consiste à la considérer comme formée de chaînes cellobiose, liées par la mise en jeu de valences primaires ordinaires. Ces chaînes sont sans doute assez longues et peuvent se rompre, comme dans l'acétolyse, pour donner le glucose, le cellobiose, et des cello-dextrines. Le mode de liaison, dans le cellobiose (35), utilise les groupes 1 : 4, 1 : 4, de sorte que les unités voisines ont le même mode de liaison. Ce point diffère des conceptions de Sponsler et Dore (36), qui ont suggéré la présence de chaînes continues d'unités glucose, liées par les positions 1 : 1 et 4 : 4.

Une question plus obscure est celle de savoir si les atomes constituant le cycle pyranose, dans la cellulose, sont dans le même plan, ou répartis comme dans le modèle de Sachs. Dans le premier cas, la structure de la cellulose peut être figurée simplement en

joignant bout à bout des restes cellobiose, possédant la formule précédente (p. 15). Par ailleurs, la possibilité d'adoption du modèle de Sachs, pour le sucre unitaire, doit être prise en considération: et l'on voit, si l'on construit un semblable modèle, que l'arrangement qui occupe le minimum d'espace, est celui figuré ci-dessous, où les unités contigües tendent, dans toute la longueur, vers la forme hexagonale :



On voit aussi que les espaces intermédiaires, entre chaque unité hexose, tendent de même vers la forme hexagonale :



A l'état solide, ces espaces intermédiaires pourraient difficilement être distingués des contours des unités hexose elles-mêmes. En chaînes alternées, ces espaces imparfaitement hexagonaux peuvent être considérés comme recouverts par l'hexagone de l'unité glucose. L'ensemble se présente donc selon le schéma uniforme qui est figuré ci-dessus.

(Département de Chimie, Université de Birmingham.)

BIBLIOGRAPHIE

---

1. *Compt. rend.*, 1901, t. **132**, p. 487.
2. *Journ. Chem. Soc.*, 1903, p. 1305.
3. *Annalen*, 1914, t. **403**, p. 204.
4. Fischer, *D. ch. G.*, 1914, t. **47**, p. 1980.
5. Haworth et Nicholson, *Journ. Chem. Soc.*, 1926, p. 1899.
6. *Journ. Chem. Soc.*, 1903, p. 1021, 1037; 1904, p. 1049; 1906, p. 1194, 1204; 1907, p. 289.
7. Haworth, *Journ. Chem. Soc.*, 1915, p. 9.

8. Haworth, *Nature*, 1925, p. 430; Charlton, Haworth et Peat, *Journ. Chem. Soc.*, 1926, p. 89.
9. Irvine, Fyfe et Hogg, *Journ. Chem. Soc.*, 1915, p. 524.
10. Charlton, Haworth et Peat, *Loc. cit.*; Drew, Goodyear et Haworth, *Journ. Chem. Soc.*, 1927, p. 1237.
11. Haworth, Ruell et Westgarth, *Journ. Chem. Soc.*, 1924. p. 2468; Baker et Haworth, *Journ. Chem. Soc.*, 1925, p. 365: Haworth et Westgarth, *Journ. Chem. Soc.*, 1926, p. 880.
12. Hirst et Robertson, *Journ. Chem. Soc.*, 1925, p. 358.
13. Drew et Haworth, *Journ. Chem. Soc.*, 1927, p. 775.
14. Haworth et Jones, *Journ. Chem. Soc.*, 1927, p. 2349.
15. Haworth, Hirst et Learner, *Journ. Chem. Soc.*, 1927, p. 2432.
16. Haworth, Hirst et Miller, *Journ. Chem. Soc.*, 1927, p. 2436; compare Hirst, *Journ. Chem. Soc.*, 1926, p. 350.
17. Haworth, Ruell et Westgarth, *Loc. cit.*, comparer à Pryde, *Journ. Chem. Soc.*, 1923, p. 1808.
18. Goodyear et Haworth, *Journ. Chem. Soc.*, 1927, p. 3136.
19. Haworth et Jones, *Loc. cit.*; Haworth et Porter, *Journ. Chem. Soc.*, 1928, p. 611.
20. Haworth et Law, *Journ. Chem. Soc.*, 1916, p. 1314; Haworth, *Journ. Chem. Soc.*, 1920, p. 199.
21. Haworth, Hirst et Learner, *Journ. Chem. Soc.*, 1927, p. 1040; Haworth et Jones, *Loc. cit.*
22. Haworth, Hirst et Learner, *Journ. Chem. Soc.*, 1927, p. 2432.
23. Drew et Haworth, *Journ. Chem. Soc.*, 1926, p. 2303.
24. Goodyear et Haworth. *Loc. cit.*
25. Yabuta, *Journ. Chem. Soc. Tokyo*, 1916, t. **37**, p. 1185, 1234.
26. Haworth et Leitch, *Journ. Chem. Soc.*, 1918, p. 188; Haworth et Hirst, *Journ. Chem. Soc.*, 1921, p. 193.
27. Haworth et Peat, *Journ. Chem. Soc.*, 1926, p. 3094; Haworth et Long, *Journ. Chem. Soc.*, 1927, p. 544; Haworth, Long et Plant, *Journ. Chem. Soc.*, 1927, p. 2808.
28. Haworth et Wylam, *Journ. Chem. Soc.*, 1923, p. 3120; Campbell et Haworth, *Journ. Chem. Soc.*, 1924, p. 1337.
29. Haworth, Hirst et Ruell, *Journ. Chem. Soc.*, 1923, p. 3125; Charlton, Haworth et Hickinbottom, *Journ. Chem. Soc.*, 1927, p. 1527; Haworth, Loach et Long, *Journ. Chem. Soc.* 1927, p. 3146.
30. Haworth, *Journ. Chem. Soc.*, 1920, p. 199; Avery, Haworth et Hirst, *Journ. Chem. Soc.*, 1927, p. 2308.
31. Campbell et Haworth, *Loc. cit.*
32. Irvine et Steele, *Journ. Chem. Soc.*, 1920, p. 1474; Karrer, *Helv. chim. Acta*, 1921, t. **4**, p. 253.
33. Haworth et Learner, *Journ. Chem. Soc.*, 1928, p. 619.
34. Hess, *D. ch. G.*, 1927, t. **60**, p. 1898; Freudenberg, *Annalen*, 1928, t. **460**, p. 295.
35. Haworth, Long et Plant, *Loc. cit.*
36. *Colloid Symposium Monograph* (New-York), 1926, N° **4**, p. 174.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 23 NOVEMBRE 1928.

Présidence de M. G. URBAIN, *président*.

Sont nommés membres titulaires :

MM. E. DARMOIS, Pierre BOISCHOT, Pierre POULENC, HASKELBERG, BOYER, B. ROTHSTEIN, Louis DESVIGNES, LIGOR bey, Pierre COLNOT, René HUMEAU, Paul SCHNORF.

Sont présentés pour être membres titulaires :

Mme Robert FARGETTE, licenciée ès sciences, 5, rue de Sotteville, Amfreville-la-Mi-Voie (S.-I.), présentée par MM. MACHEBŒUF et de SAINT-RAT.

M. Jean CORBIÈRE, ingénieur-chimiste I.C.P., 14ter, rue des Villas, à Besançon (Doubs), présenté par MM. G. BERTRAND et MACHEBŒUF.

M. le Dr A. RECLAIRE, Directeur der N. V. Polak et Schwaz's Essencefabrieken, à Hilversum, Pays-Bas, présenté par MM. V. GRIGNARD et DŒUVRE.

MICHELIN et Cie, présenté par MM. URBAIN et MARQUIS.

La SOCIÉTÉ « LE KÉTOL », 59bis, rue Jouffroy, Paris (17e), présentée par MM. BAUME et DESPARMET.

MM. MASATARO Yamashita, TAICHIRO Oyamada et KYOHEI Murakami, Institut de chimie de la Faculté des Sciences, Université impériale de Tohoku, Sendaï, Japon, présentés par MM. HIROSHI et GRIGNARD.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Tables annuelles internationales de constantes et données numériques, publiées par M. Ch. MARIE.

Procédés modernes de fabrication de l'acide sulfurique, de L. PIERRON (*Editeur :* J. B. BAILLIÈRE).

La classification hélicoïdale des éléments chimiques, de Ch. JANET.

La costituzione e l'evoluzione della materia, de M. MOTTA.

M. le PRÉSIDENT, informant la Société du décès de notre collègue André JOB, professeur à la Faculté des Sciences, rappelle les principaux travaux du défunt et donne lecture de quelques passages d'une notice nécrologique qui paraîtra au *Bulletin*.

Analyse spectrale des isomères ortho-, méta-, para de quelques dérivés du benzène.

M. J. SAVARD expose ce qui suit :

Les spectres d'absorption ultra-violette du benzène et de ses dérivés [toluène; phénol ; crésols o- *m*- *p*-; dérivés monohalogénés et dihalogénés (1) *o*- *m*- *p*-] vérifient l'équation des spectres de vibrations :

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + (p' - p_0)\alpha' + (\alpha' - \alpha_0)p_0 + (q' - q_0)\beta' + (\beta' - \beta_0)q_0$$

dans laquelle les constantes ont la signification suivante ; α_0, β_0 et α', β' sont les fréquences de deux vibrations perpendiculaires dans la molécule à l'état normal et à l'état actif. [Au point de vue spectral, nous dirons qu'une molécule est activée quand elle a subi sous l'influence des radiations une modification de structure : variation de la loi de répartition des électrons sur leurs orbites, variations des nombres quantiques p et q].

$\frac{1}{\lambda_0}$ est la fréquence de la tête de bande prise pour origine du spectre [bande d'origine électronique].

Les mouvements de rotation des molécules des dérivés du benzène ne sont pas quantifiés. Il n'y a pas de spectre de structure fine. Tout au plus, dans quelques cas particuliers, comme le benzène et le toluène, on peut encore mesurer une raie nulle et un sommet de parabole R, mais le nombre de raies fines visibles est beaucoup trop petit pour que l'on puisse établir avec sûreté une équation parabolique du spectre de ratation.

Si l'on compare entre eux les éléments caractéristiques des spectres des dérivés du benzène et surtout des isomères ortho, méta et para, on constate :

1° Que les énergies d'activation, calculées d'après la position de la bande origine $\left[E = \frac{1}{\lambda_0}.h.c.\right]$ (2) croissent toujours depuis le dérivé para au dérivé ortho, l'écart étant surtout sensible entre le dérivé para et le dérivé méta. C'est la molécule du benzène qui possède la plus forte énergie d'activation électronique. L'introduction d'un substituant Cl, Br, OH, CH^3 diminue la quantité d'énergie qu'il faut fournir à la molécule pour la rendre « optiquement active ».

2° Que le benzène et ses dérivés, sauf les dérivés para, présentent tous le phénomène de dédoublement de la bande origine. Les valeurs de ce dédoublement permettent une identification immédiate des corps étudiés. Le dédoublement est nul pour les dérivés para. Quand les deux substituants sont de mêmes signes,

(1) Cf V. Henri et J. ERRERA, *Journ. de Phys.*, août 1928.
(2) n = constante de Planck.
c = vitesse de la lumière.

il est plus grand pour le dérivé méta que pour l'ortho. C'est l'inverse quand les substituants sont de signes contraires.

3° Que c'est la molécule du dérivé para qui se déforme le moins sous l'action des radiations.

Il résulte de cette étude que, dans tous les cas étudiés jusqu'à présent, le spectre d'absorption ultra-violette permet un classement et souvent une identification absolue des isomères ortho, méta, para.

Préparation et oxydation directe du platine.

M. Guichard, au nom de M. Vallet, et au sien, indique les premiers résultats obtenus au cours d'une étude de l'oxydation directe du platine.

Les auteurs ont confirmé les observations de Lothar Wœhler sur la fixation de l'oxygène par le platine et cherché à obtenir dans des conditions de pureté satisfaisantes des échantillons de platine suffisamment actifs. Ils constatent, en particulier, que la mousse de platine obtenue dès 200° par l'action de l'hydrogène sur l'acide chloroplatinique est plus active que la mousse du chloroplatinate.

Ce travail est poursuivi en utilisant la méthode des variations de poids en températures croissantes, à l'aide de la balance à compensation hydrostatique déjà décrite et qui a reçu de nouveaux perfectionnements. En particulier, un rhéostat à variations continues, et automatique, permet d'obtenir des courbes de températures en fonction du temps absolument régulières.

SÉANCE DU VENDREDI 14 DÉCEMBRE 1928.

Présidence de M. Bertrand, *ancien président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. Jean Corrière, le Dr Reclaire, Masaturo Yamashita, Taichiro Oyamada, Kyohei Murakami, Mme Robert Fargette ; la Société le Kétol ; Michelin et Cie.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Roger Firmenich, Institut Pasteur, laboratoire de chimie thérapeutique, présenté par MM. Fourneau et Tréfouel.

Mlle Suzanne Tallard, ingénieur chimiste I. C. P., chimiste à la Parfumerie Houbigant, 2 boulevard de la Liberté, les Lilas (Seine), présentée par MM. Sandulesco et Sabetay.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Recherches sur les lipides, les stérols et les protéides du sérum et du plasma sanguin, thèse de doctorat de M. Machebœuf.

L'électrochimie et l'électrométallurgie, de A. Levasseur.

Sur la teneur en zinc des principaux aliments d'origine végétale.

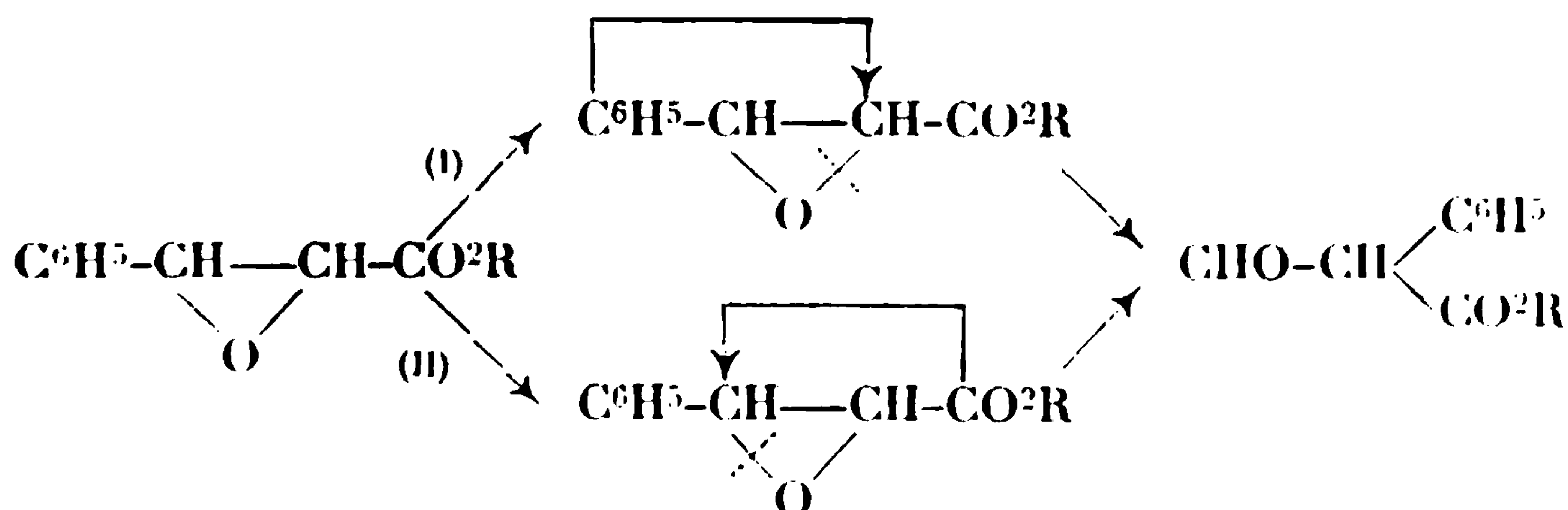
MM. Gabriel BERTRAND et Boje BENZON ont dosé le zinc contenu dans plus d'une centaine de plantes ou parties de plantes, choisies parmi celles qui sont le plus ordinairement utilisées soit pour la nourriture de l'homme, soit pour celle des animaux domestiques ou de laboratoire.

Les chiffres trouvés sont très différents d'un aliment végétal à un autre. Si on compare ces éléments à l'état naturel, comme ils se présentent au moment de leur utilisation, on trouve que leur teneur en zinc peut varier d'un à plus de cent. D'une manière générale, ce sont les parties charnues des fruits (pêche, prune, fraise, melon) et les feuilles étiolées (endives) qui en renferment le moins : au-dessous d'un mg. par kil., les graines et les feuilles riches en chlorophylle qui en couticnnent le plus : jusqu'à 50 mg. et davantage. Dans les graines, la plus grande partie du métal est localisée dans les téguments tandis que la portion comestible, l'amande est relativement pauvre.

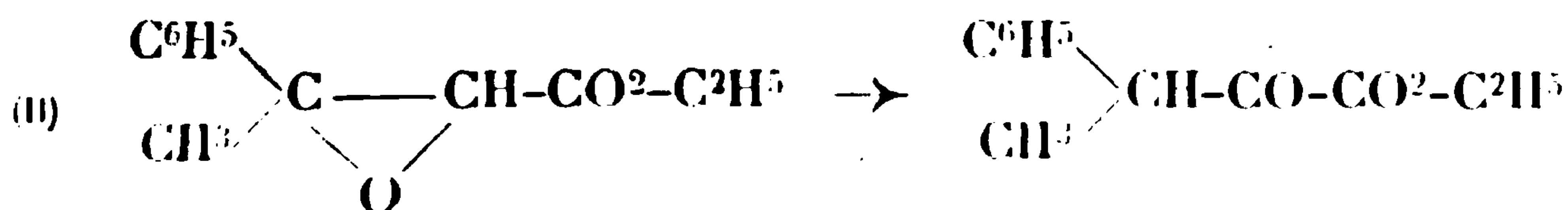
Sur les capacités affinitaires du carboxyle éthérifié comparées à celles du radical phényle seul ou en présence d'autres radicaux.

M. TIFFENEAU au nom de Mlle Jeanne LÉVY et au sien, expose ce qui suit :

Dans des communications antérieures faites à la Société Chimique de France (27 janvier 1928, voir *Bull.*, p. 306) ainsi qu'à la Société chimique argentine (28 août 1928), il a été montré que l'isomérisation des éthers phénylglycidiques en éthers de l'aldéhyde tropique s'effectue non pas suivant le schéma (II) avec migration du carboxyle éthérifié mais suivant le schéma (I) avec migration du radical phényle :



En effet l'étude d'un homologue, l'éther méthylphénylglycidique, qui s'isomérise comme suit :

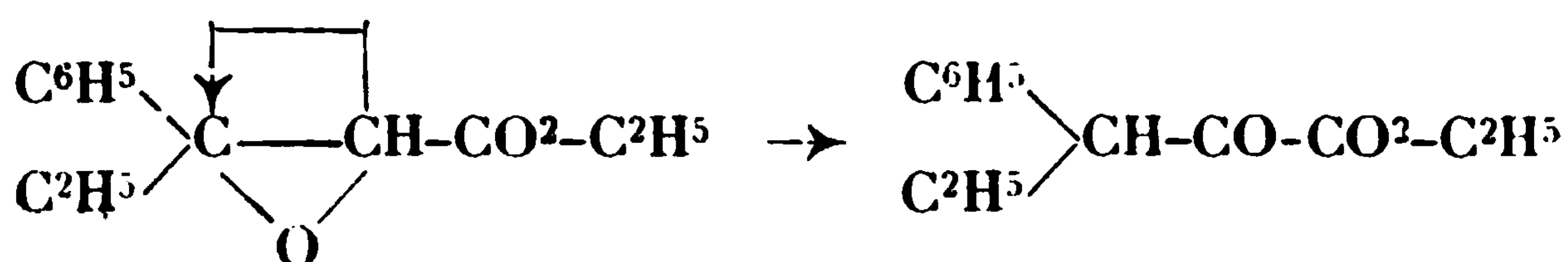


montre què lorsque, comme dans le schéma (II), l'hydrogène et le carboxyle éthérifié se trouvent dans les mêmes conditions d'aptitude à émigrer, c'est l'hydrogène qui émigre de préférence. Il s'ensuit, comme on le voit dans le schéma (I), que dans l'isomérisation du phénylglycidate d'éthyle la rupture de l'oxygène pontal a lieu du côté du carboxyle éthérifié, ce qui montre que la capacité affinitaire de ce carboxyle est supérieure à celle du radical phényle.

D'autre part, il résulte de l'examen du schéma (III) que la rupture de l'oxygène pontal a lieu du côté du phényle d'où il s'ensuit que la capacité affinitaire du phényle associée à celle d'un méthyle est supérieure à celle du carboxyle éthérifié et d'un hydrogène.

On pouvait se demander si la capacité affinitaire du carboxyle éthérifié ne l'emporterait pas à nouveau sur celle du phényle si celui-ci était associé à un radical à faible capacité affinitaire comme l'éthyle.

L'étude de l'isomérisation de l'éthyl-phénylglycidate d'éthyle qui s'effectue comme suit :



montre qu'il n'en est rien.

On peut conclure de tous ces faits que la capacité affinitaire du carboxyle éthérifié n'est que très peu supérieure à celle du phényle puisque l'adjonction d'un radical à faible capacité affinitaire comme l'éthyle suffit pour que cette fois le radical phényle l'emporte nettement sur le carboxyle.

Sur la proposition qui est faite par le Président, la Société décide qu'il **n'y aura pas de séance le 28 décembre 1928.**

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 16 NOVEMBRE 1928.

Présidence de M. FLORENCE, *vice-président.*

Étude spectrale de quelques isomères ortho, méta, para, dérivés du benzène.

Pour le texte de cette communication voir la Séance de Paris du 24 novembre 1928.

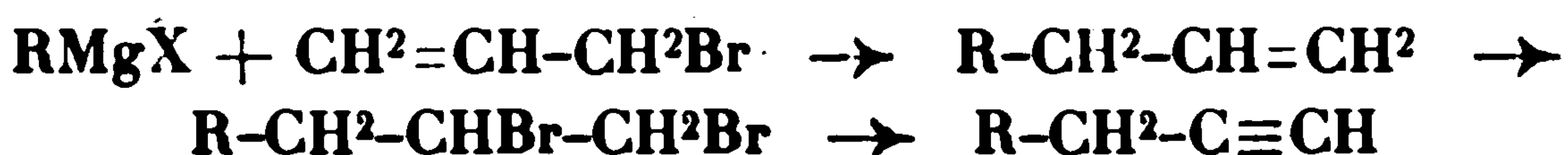
Sur la saponification des éthers-oxydes de phénols par les organomagnésiens.

Cette réaction de coupure a été décrite récemment par Kafuku et ses collaborateurs (*J. pharm. Soc. Japan*, 1925, p. 1; 1926 p. 56 et 587) et E. Spãth a fait, à l'occasion de ces publications une réclamation de priorité (*D. ch. G.*, 1927, p. 702) en rappelant qu'il avait déjà réalisé la même réaction en 1914.

M. Grignard fait remarquer que c'est à lui, en réalité, que revient la priorité de cette découverte qu'il a fait connaître en 1910 (*C. R.*, t. **151**, p. 322). Elle était particulièrement intéressante à cette époque parce qu'on ne connaissait pas, dans les laboratoires tout au moins, la méthode d'allylation des phénols de Claisen (*D. ch. G.*, 1912, p. 3157) et qu'on ne possédait aucun moyen pratique de saponifier les éthers-oxydes des phénols allylés que l'on rencontre dans les essences naturelles.

Sur un procédé de synthèse des hydrocarbures acétyléniques.

M. Herbert H. Guest (*J. Am. ch. Soc.*, 1928, p. 1744) a indiqué récemment, comme nouveau, un mode de préparation des hydrocarbures acétyléniques qui se traduit par les réactions suivantes :



$$RMgX + CH^2{=}CH{-}CH^2Br \rightarrow R{-}CH^2{-}CH{=}CH^2 \rightarrow$$
$$R{-}CH^2{-}CHBr{-}CH^2Br \rightarrow R{-}CH^2{-}C{\equiv}CH$$

M. Grignard fait remarquer que cette méthode n'est pas tout à fait nouvelle car elle a déjà été utilisée par M. André, en 1911 (*Bull.*, t. **9**, p. 192). à la synthèse du phénylbutine vrai, et, plus récemment, dans son laboratoire par M. Perrichon (Thèse de l'Université de Lyon, juillet 1925) qui a obtenu de meilleurs résultats, grâce à l'emploi de l'amidure de sodium pour l'enlèvement du brome.

Cette méthode ne diffère de celle de MM. Lespieau et Bourguel à l'épidibromhydrine, que par l'ordre des opérations. Dans cette dernière, en effet, on fixe le brome sur le bromure d'allyle avant d'effectuer la réaction magnésienne. Les rendements en hydrocarbure acétylénique sont du même ordre de grandeur, mais M. Perrichon estime que si l'on doit effectuer une série d'opérations, il est plus avantageux de pouvoir préparer l'épidibromhydrine en une seule fois.

Il faut d'ailleurs remarquer que, tout récemment, MM. Grignard, Lapayre et Tchéou Faki (*C. R.*, 1928, t. **187**, p. 517) ont montré la possibilité de préparer le monomagnésien de l'acétylène avec des rendements d'environ 80 0/0 et d'obtenir, par réaction de ce magnésium sur des dérivés halogénés, les carbures acétyléniques vrais correspondants, avec des rendements qui ne semblent pas devoir être inférieurs à 70 0/0 par rapport au composé halogéné. Cette méthode est plus rapide et notablement plus avantageuse que toutes les méthodes antérieures dans tous les cas où elle est applicable.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

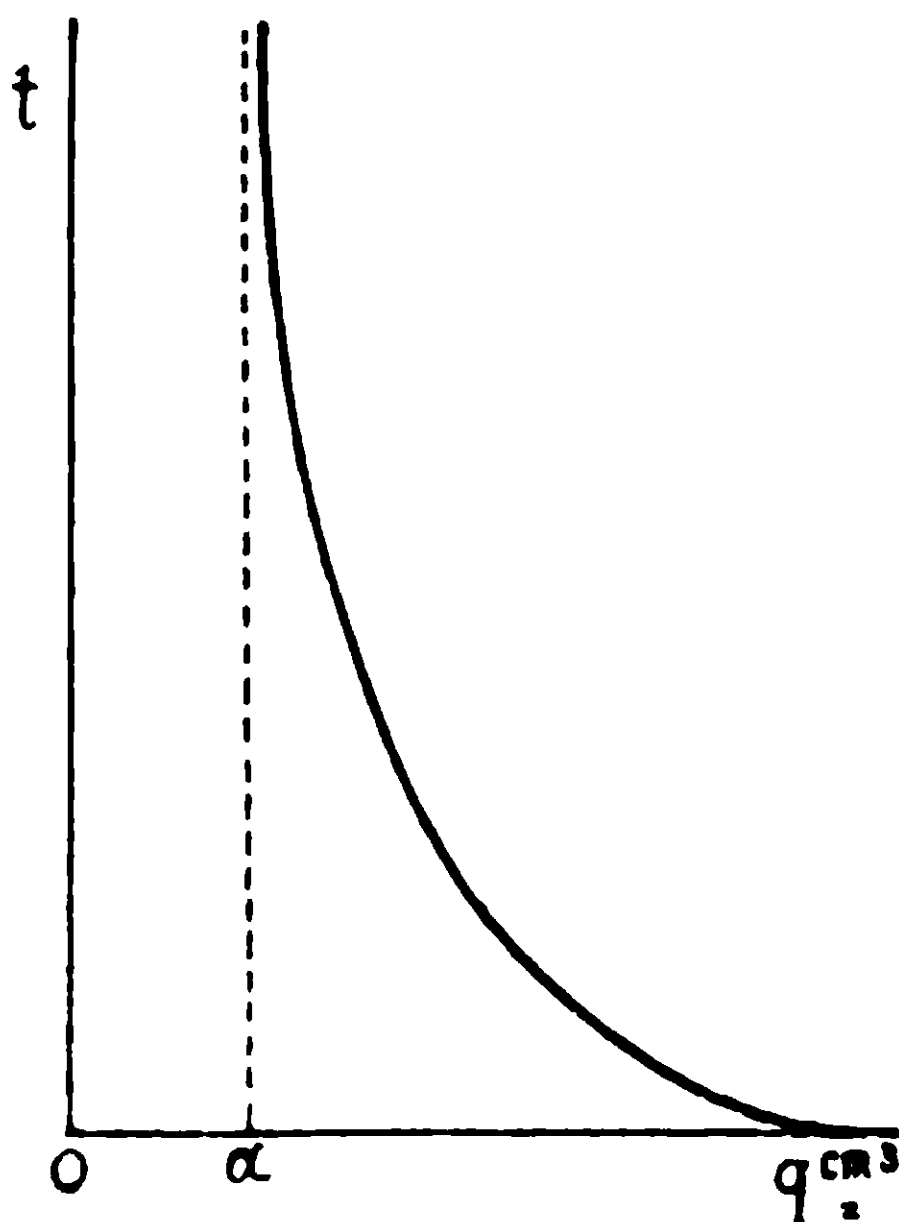
N° 1. — Quelques remarques sur la floculation des hydrosols d'or; par M. BOUTARIC et M[lle] M. DUPIN.

(8.11.1928.)

Les expériences ont été faites avec un sol d'or préparé par réduction d'une solution de chlorure d'or par l'aldéhyde formique, suivant la méthode employée par Zsigmondy.

Courbe de floculation. — Lorsque à un sol de sulfure d'arsenic ou d'hydrate ferrique, on ajoute une quantité suffisante d'un électrolyte, l'opacité du sol augmente de plus en plus lentement et finit par atteindre une limite à partir de laquelle la sédimentation se produit. Si l'on fait croître la quantité d'électrolyte, l'opacité limite est plus vite atteinte et augmente légèrement. Mais, dans tous les cas, après que la sédimentation s'est produite, tout le colloïde a floculé et le liquide surnageant est uniquement constitué par le liquide intermicellaire (1).

Si l'on porte en abscisses les quantités q d'électrolyte et en ordonnées les durées t de floculation, la courbe (*fig.* 1) s'élève rapidement lorsque q diminue et présente une asymptote pour une certaine



abscisse α qui définit la quantité minima d'électrolyte nécessaire pour provoquer la floculation.

(1) Voir notamment A. Boutaric : la floculation des solutions colloïdales, *J. de Pharm. et de Chim.*, 1928 (8), t. 7, p. 395.

Dans le cas des sols d'or, la floculation s'accompagne d'un changement de teinte. Si l'on étudie la variation d'opacité dans le ronge, on constate que :

1° L'opacité croît plus ou moins lentement, atteint un certain maximum et décroît ensuite;

2° Pour des quantités croissantes d'électrolyte, le temps nécessaire ponr atteindre le maximum d'opacité est assez mal défini et difficile à apprécier. Au contraire, la valeur maxima de l'opacité est beaucoup plus facile à mesurer;

3° Pour de faibles quantités d'électrolyte tout l'or ne flocule pas et, après dépôt de l'or floculé, le sol conserve une teinte rose; la quantité d'or floculé croît avec la concentration de l'électrolyte utilisé et devient totale à partir d'une certaine dose limite de l'électrolyte.

Floculation périodique. — Nous avons déjà signalé que, sous l'action d'électrolytes à ions polyvalents, on observait souvent denx zones de floculation, l'une provoquée par des doses d'électrolyte comprises entre a et b, $b > a$, l'autre par des doses supérieures à c, $c > b$ (2). Le phénomène se produit lorsque la floculation est provoquée par un électrolyte dont l'ion de signe contraire aux granules est polyvalent. Pour des quantités d'électrolyte comprises entre les deux zones de floculation, c'est-à-dire entre b et c, la floculation ne se produit pas; mais les granules du colloïde changent de signe. Nous avons retrouvé ce phénomène dans la floculation des sols d'or par le chlorure de thorium, le chlorure d'aluminium, le chlorure ferrique, dont les solutions renferment des cations polyvalents.

La floculation était provoquée en ajoutant à 50 cc. de l'hydrosol, 50 cc. d'une solution électrolytique, de manière à réaliser dans le mélange une certaine concentration de cet électrolyte.

Le tableau suivant donne les concentrations a, b, c, limitant les zones de floculation produites par divers sels. Les nombres du tableau indiquent les poids d'électrolyte contenus dans 100 cc. du mélange colloïde-électrolyte :

Nature du sel	a	b	c
	gr	gr	gr
Chlorure d'aluminium	$3,19.10^{-4}$	$2,6 . 10^{-2}$	$9,5 . 10^{-2}$
— ferrique	$1,46.10^{-4}$	$2,43.10^{-2}$	$16,25.10^{-2}$
— de thorium	$7,58.10^{-4}$	$1,44.10^{-2}$	$8,23.10^{-2}$

Pour des doses d'électrolyte comprises entre a et b, le floculat a l'aspect de flocons gélatineux rouge; pour des floculations produites par des doses supérieures à c, le précipité est pulvérulent, de couleur bleu verdâtre; pour des doses d'électrolyte comprises entre b et c, aucune floculation ne se produit mais les granules sont devenus positifs, comme on peut le constater par une expérience de transport électrique.

(2) A. Boutaric et Perreau, *C. R.*, 1926, t. **183**, p. 205. — A. Boutaric et Dupin, *C. R.*, 1927, t. **184**, p. 326.

N° 2. — Etude de quelques complexes par la méthode polarographique;

par Mme N. DEMASSIEUX et J. HEYROVSKÝ.

(8.11.1928.)

Pour déterminer le degré de dissimulation des ions complexes en solution aqueuse, la méthode classique consiste à réaliser des piles de concentration dont on détermine la force électromotrice. Les mesures permettent d'atteindre « l'activité » des ions simples libres qui concourent à la formation de l'ion complexe. On peut en déduire les constantes d'équilibre, et en conséquence « l'énergie utilisable » relative aux réactions de formation des complexes. Cependant cette méthode n'est pas toujours applicable, ce qui est le cas lorsque les électrodes sont attaquées, ou lorsqu'elles sont passives : dans des cas semblables, il y a avantage à utiliser la méthode de l'électrolyse avec cathode à gouttes de mercure (1). Les résultats deviennent très précis avec l'appareil automatique décrit par J. Heyrovský (2). Le principe de la méthode a été décrit récemment (3) dans ce journal. Cette méthode a déjà permis d'étudier des sels complexes de cobalt, de nickel (4), de manganèse (5), d'uranium (6), d'aluminium (7). Le présent travail se rapporte aux sels complexes de platine, de mercure, et cuivre.

Sels de platine.

Une remarque s'impose relativement aux sels de platine qui sont aisément électrolysables. Le platine étant très noble, son potentiel de dépôt est plus positif que celui du mercure. Ainsi, dès le début de l'expérience le platine doit se déposer. Dans le cas des sels de platine à caractère franchement complexe le phénomène est différent. Conformément aux exigences de la formule de Nernst, le potentiel de dépôt du platine deviendra plus négatif et cela d'autant plus que le complexe sera plus rebelle à la dissociation.

Nous avons étudié les sels suivants :

Platochlorure de potassium	$(PtCl^4)K^2$
Platichlorure de potassium...........	$(PtCl^6)K^2$
Platobromure de potassium..........	$(PtBr^4)K^2$
Platibromure de potassium	$(PtBr^6)K^2$
Platocyanure de potassium...........	$[Pt(CN)^4]K^2$

(1) J. Heyrovský, *Trans. Farad. Soc.*, 1924, t. 19, p. 692, 785; *C. R.*, 1924, t. 179, p. 1044, 1267.

(2) J. Heyrovský et Shikata, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1925, t. 46, p. 496.

(3) J. Heyrovský, *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. 41, p. 1224.

(4) N. V. Emelianova, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1925, t. 46, p. 528.

(5) J. Brezina, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1925, t. 46, p. 520.

(6) P. Herasymenko, *Trans. Farad. Soc*, 1928, t. 24, p. 26.

(7) J. Heyrovský-Omelčenko, VIe *Congrès des Scin. Nat.*, Prague, 1928.

Tons ces sels ont été préparés par M. E. Gardner, à qui nous exprimons ici nos bien vifs remerciements.

Les solutions contenaient un centième de molécule-gramme par litre.

Les courbes de polarisation obtenues montrent que les quatre premiers sels sont relativement décomposés en solution, car dès le début de l'expérience l'intensité croît brusquement, ce qui est dû à une électrolyse immédiate. Le caractère de sel complexe est plus net, ainsi que les courbes l'indiquent, pour le platibromure de potassium que pour les autres sels halogénés cités plus haut.

Le platocyanure de potassium se comporte très différemment. La courbe de polarisation (*fig.* 1) ne se relève que pour un potentiel très négatif. (—2 volts) qui est identique à celui du potassium à la même concentration.

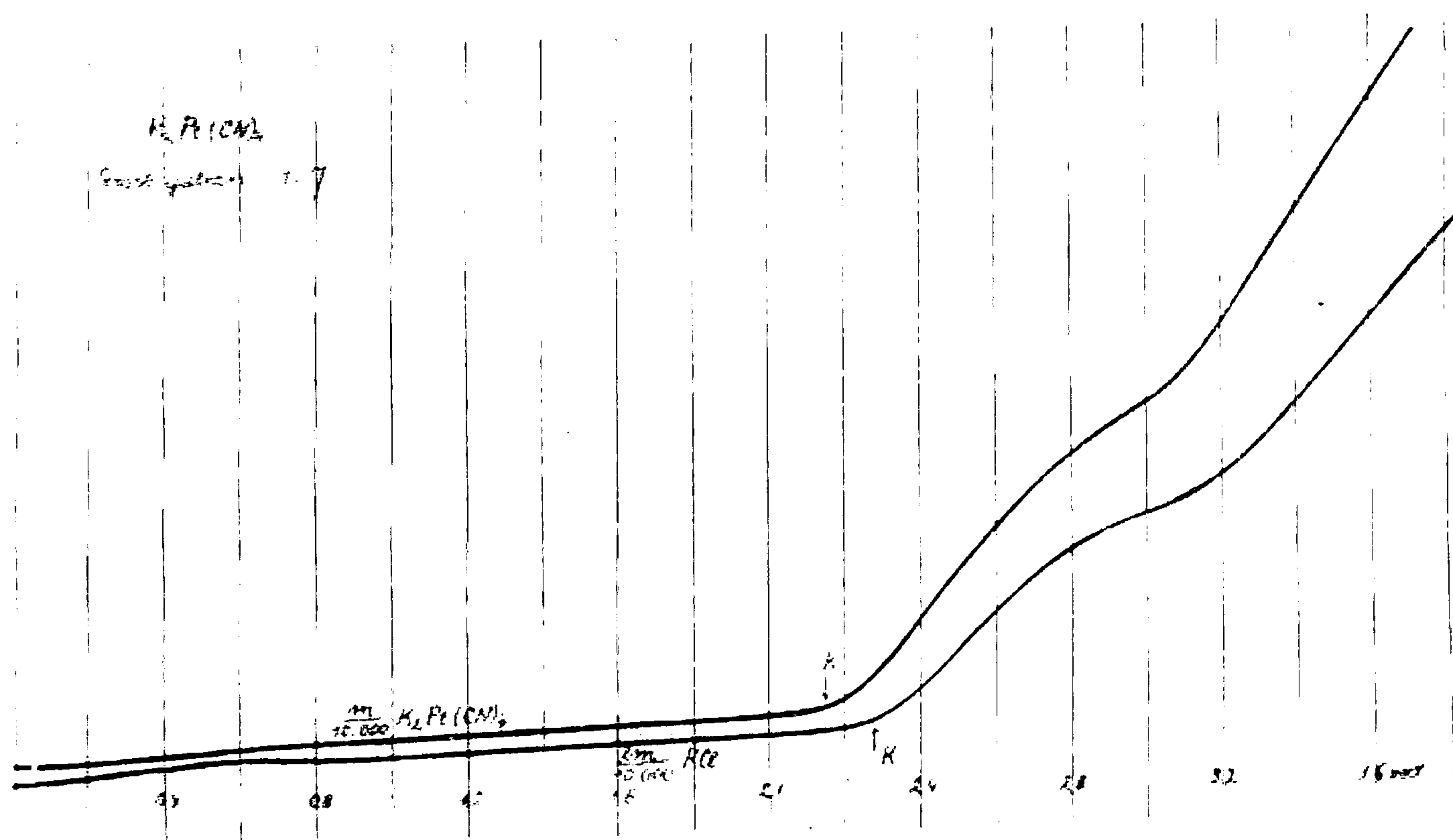


Fig. 1.

Ni le barbotage de l'hydrogène, ni la dilution extrême de ces solutions ne change l'aspect de cette courbe; c'est la preuve qu'on ne peut pas réduire électrochimiquement le plus noble des métaux de sa solution de cyanure. La dissociation de ce complexe doit être pratiquement nulle. Si elle est infiniment petite ou infiniment lente, cela ne peut pas être discerné.

Comportement de quelques cyanures complexes.

Nous avons examiné d'autres cyano-sels : ceux de fer, de zinc, de cuivre qui se comportent comme celui du platine ; et pour lesquels nous avons constaté l'impossibilité du dépôt cathodique. Tandis que ceux d'argent, d'or, de cadmium, appartiennent à un autre groupe pour lequel les métaux se déposent facilement et reversiblement à la cathode.

Les cyanures complexes de mercure donnent lieu aux remarques

suivantes : d'après la théorie de l'électrolyse, toute solution contenant un sel de mercure doit être décomposée avec une force électromotrice infiniment petite alors que la cathode et l'anode sont en mercure. C'est ainsi que dans le cas du cyanure simple de mercure, le courant augmente proportionnellement au potentiel, conformément à la loi d'Ohn. La solution de cyanure de mercure, très faiblement ionisée, conduit peu le courant et la courbe monte très lentement (*fig.* 2). Si outre le cyanure de mercure la solution

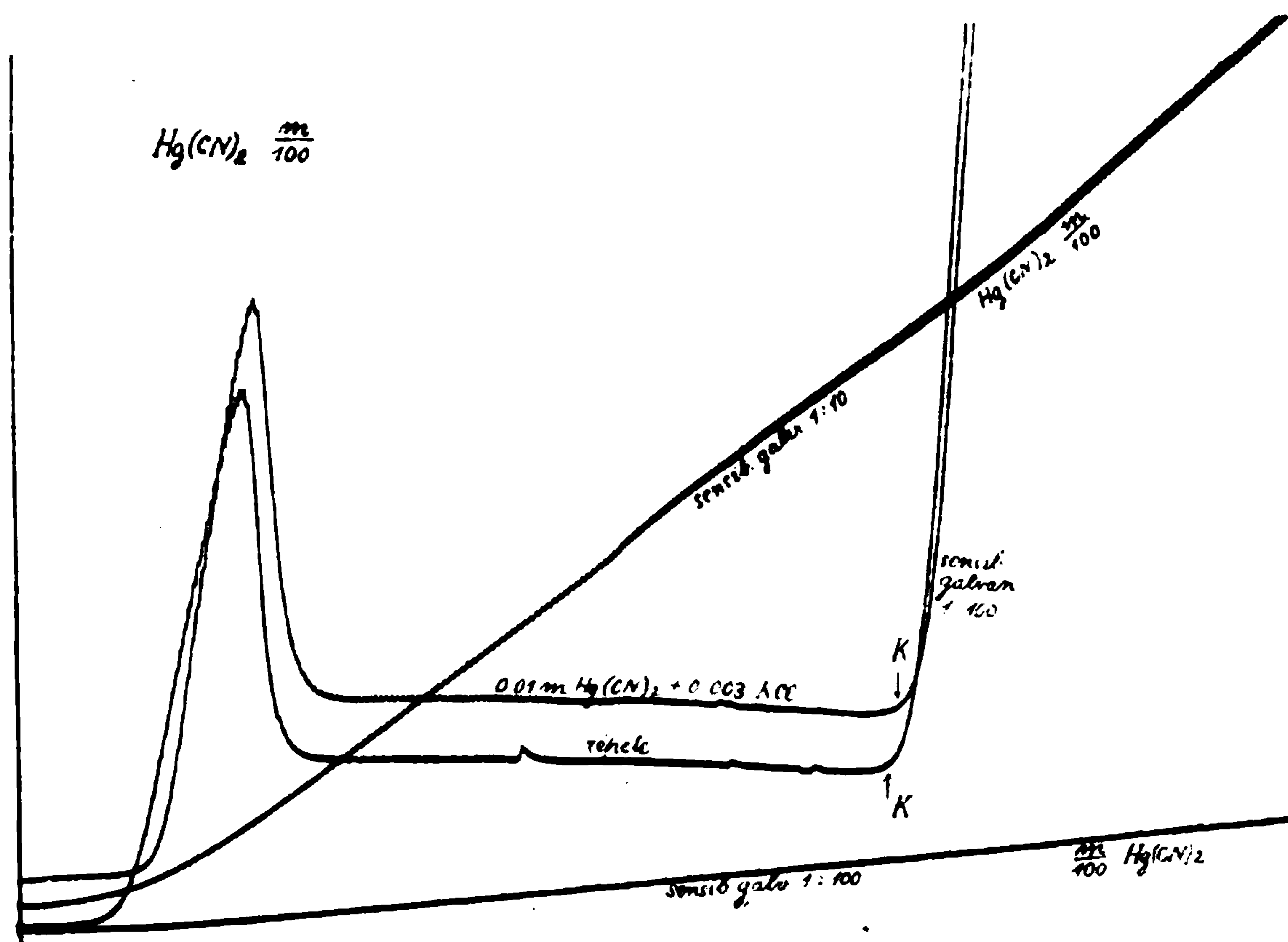


Fig. 2.

contient du chlorure ou du cyanure de potassium, le courant augmente brusquement et forme un maximum aigu (*fig.* 3). L'existence de maximum est due à une adsorption d'ions sur les gouttes de mercure (8). Ce phénomène est exalté par l'addition d'une certaine quantité d'un électrolyte indifférent (9). Donc l'ordonnée du maximum ne peut donner aucune indication quant à la concentration des ions libres en solution. Lorsque les effets de l'adsorption sont supprimés par la polarisation de concentration. l'intensité du courant diminue brusquement et reste pratiquement invariable (10). Ce courant d'intensité constante s'appelle le « courant de saturation » ; son intensité est donnée par la vitesse de diffusion des corps dissous.

La courbe (*fig.* 3) est terminée par une augmentation du courant

(8) Emeljanova et Heyrovský, *Trans. Farad. Soc.*, 1928, t. **24**, p. 257.
(9) Heyrovský, *ibid.*, p. 267.
(10) *Loc. cit.*, p. 266.

(« une vague »), due au dépôt de potassium. La hauteur de cette vague est proportionnelle à la concentration des ions potassium.

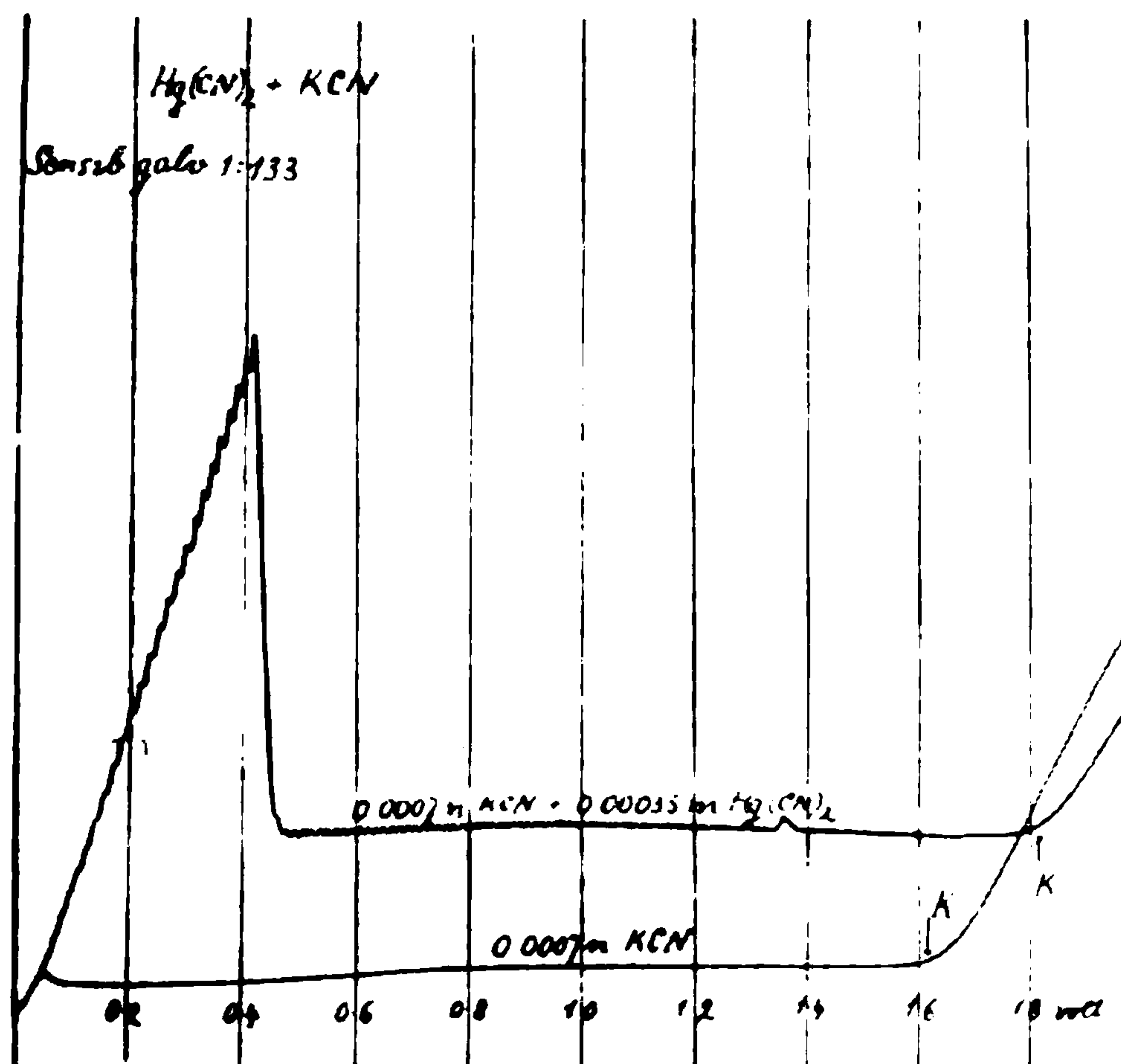


Fig. 3.

L'augmentation de la concentration de cyanure de potassium, bien qu'elle supprime les ions libres de mercure, n'a aucune influence sur le dépôt de mercure qui se produit toujours au commencement de la polarisation.

Complexes de cuivre.

Nous avons examiné les complexes de cuivre, cyano, tartrato, oxalato, hyposulfito qui ont été comparés au sulfate de cuivre.

Une solution fraîchement préparée de cyanure complexe, en présence d'un excès de cyanure de potassium se comporte comme une solution de platocyanure : la dissimulation du cuivre y est complète. La courbe ne subit un brusque changement de direction que pour un potentiel identique à celui qui correspond au dépôt des ions de potassium. Mais, avec les solutions vieillies ou très étendues, l'électrolyse se manifeste à des potentiels plus positifs, l'augmentation du courant étant due au dépôt du cuivre. On conçoit que, dans ces conditions, les résultats puissent varier dans de larges limites, et qu'il soit difficile de déduire des mesures des conséquences absolument certaines.

L'application de la méthode polarographique aux autres complexes du cuivre se heurte à deux difficultés : 1° Le barbotage d'hygrogène qui a pour but de chasser l'oxygène dissout dans les solutions, a pour effet de favoriser la réduction des sels cuivriques en sels cuivreux. Le départ de la concentration, tant en ions cuivriques qu'en ions cuivreux, reste indéterminé. Dans bien des cas

la réduction par l'hydrogène a été évitée en substituant l'azote à ce gaz. Dans ce cas les expériences ont été réalisées en vases ouverts, c.-à-d. en présence de l'air, ce qui assurait à ces solutions une teneur en oxygène approximativement millinormale. La sensibilité du galvanomètre était diminuée de 1 : 100, ce qui permettait de négliger l'effet dû à la présence de l'oxygène.

Sur la courbe (*fig.* 4) on a pu déterminer la différence en potentiels de dépôt des solutions centinormales de sulfate de cuivre d'une part et de cuprioxalate de potassium d'autre part. Cette

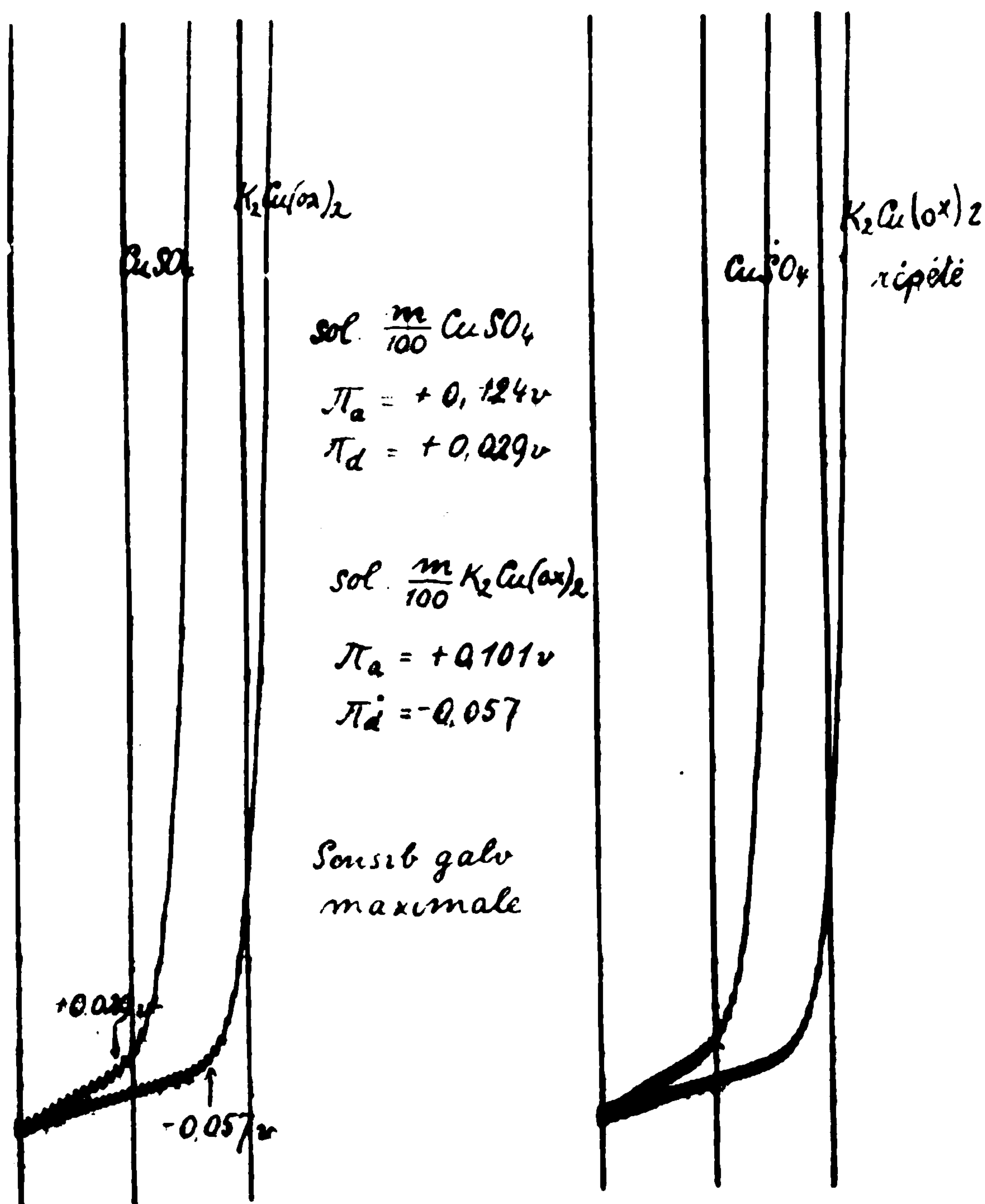


Fig. 4.

différence est de 0,086 volts. La formule suivante permet de calculer le nombre des ions Cu dans la solution du sel complexe :

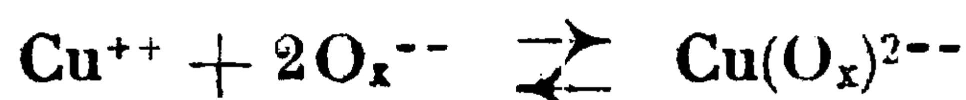
$$0{,}086 = \frac{RT}{nF} \cdot \log \frac{[Cu^{++}]}{[Cu_{ox}^{++}]}$$

$[Cu^{++}]$ est la concentration des ions cuivre dans le sulfate de cuivre; elle a pour valeur 1 : 100 à supposer que le sulfate soit entièrement dissocié.

$[Cu_{ox}^{++}]$ est la concentration des ions simples de cuivre dans la solution oxalique :

$$[Cu_{Ox}^{++}] = 10^{-6}$$

La réaction d'équilibre dont l'ion complexe est le siège s'écrivant :



$$Cu^{++} + 2O_x^{--} \rightleftarrows Cu(O_x)^{2--}$$

on a d'après la loi d'action de masse :

$$K = \frac{[Cu(O_x)^{2--}]}{[Cu^{++}] \cdot [O_x^{--}]^2} = 0,25.10^{13}$$

La valeur de la constante K caractérise le *degré de dissimulation*.

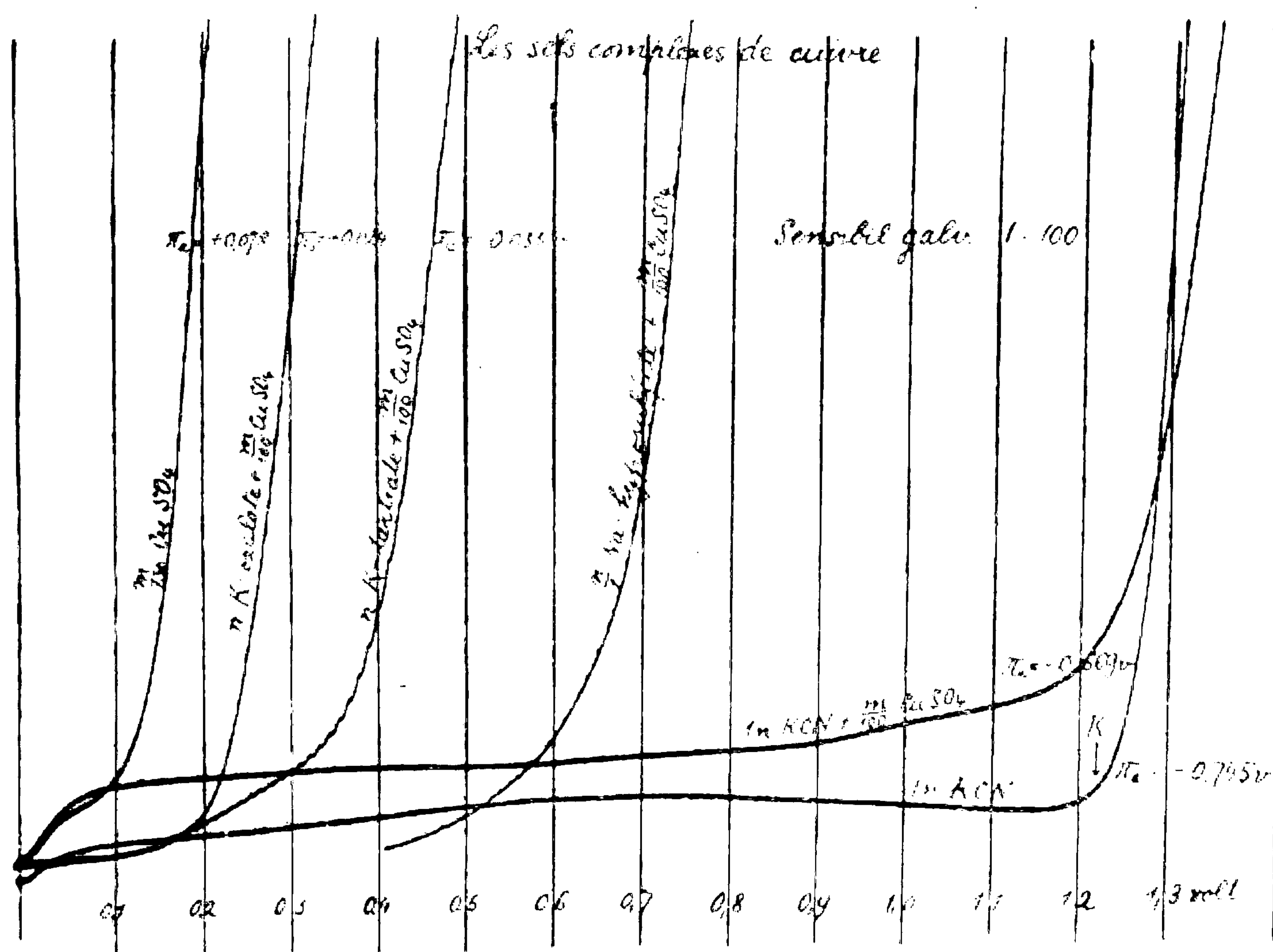


Fig. 5.

Les courbes du polarogramme (*fig.* 5) montrent que l'énergie libre des ions cuivriques d'une solution de sulfate décinormale diffère de celle de cuprioxalate de potassium de 0,17 volt faradays, de celle de cupritartrate de potassium de 0,39 volt faradays, de celle de cuprihyposulfite de sodium d'environ 0,55 volt faradays (1 volt $\times$ faraday = 23,050 calories). La concentration du complexe était centinormale et celle des sels alcalins normale.

Il ressort des résultats précédents que la méthode polarographique se prête particulièrement bien à l'étude de la stabilité des complexes minéraux.

(Institut de Chimie physique, Université Charles, Prague.)

N° 3. — Etude thermochimique dans la série furanique; par MM. Philippe LANDRIEU †, François BAYLOCQ et John R. JOHNSON. (*)

(25.8.1928.)

I. — Partie théorique.

L'étude thermochimique des corps de la série furanique n'est encore que peu avancée, et, en particulier, rien de vraiment systématique n'a été fait en vue de déterminer l'inerément thermochimique du noyau du furane. Nous nous sommes proposé d'apporter une contribution à ce sujet, en déterminant la chaleur de combustion de plusieurs corps de la série furanique. Il nous a paru, en outre, intéressant d'effectuer une série parallèle de combustions des corps correspondants de la série benzénique et de fixer ainsi l'incrément thermochimique correspondant au passage du noyau furanique au noyau benzénique.

A. — *Les composés étudiés*. Les composés sur lesquels a porté cette étude sont rassemblés, avec leurs constantes, dans le tableau I; on trouvera, dans la partie expérimentale, des détails sur les techniques de purification, ou, quand il y a lieu, de préparation.

B. — *La technique des combustions*. L'appareillage utilisé a été le calorimètre semi adiabatique Landrieu (1) et la bombe Moureu (2). Le thermomètre mis en œuvre était le thermomètre Baudin n° 14.141 : cet instrument est l'un des meilleurs qu'ait créé le célèbre constructeur (**).

On trouvera tous les renseignements utiles dans la partie expérimentale : nous signalerons simplement ici quelques particularités.

La plupart des corps soumis à la combustion étaient liquides. Or, on le sait, la combustion des liquides dans la bombe est beaucoup plus difficile que celle des solides. Deux écueils principaux sont à

(*) La publication de ce mémoire a été retardée par la mort de M. Landrieu (avril 1926) : c'est d'après les notes qu'il a laissées que nous avons pu en rassembler les éléments. Une autre cause de retard a été la dispersion des collaborateurs de M. Landrieu. Ch. M.

(1) Ph. Landrieu, *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. **37**, p. 1340.

(2) Ch. Moureu, *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 557.

(**) Ce thermomètre est l'étalon de température du laboratoire de Chimie organique du Collège de France. Il n'est pas sans intérêt de signaler à ce propos la concordance que nous avons établie entre ses indications et celles de l'étalon de température du Bureau of Standards de Washington. La comparaison a été faite en déterminant la chaleur de combustion de l'acide benzoïque émanant du Bureau of Standards, dans un ensemble calorimétrique étalonné en valeur absolue suivant la technique décrite par Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et Ph. Landrieu, *C. R.*, t. **176**, p. 1513 (1923). Les chiffres que nous avons trouvés pour l'acide benzoïque concordent dans la limite de précision des mesures avec ceux donnés par le Bureau of Standards.

Tableau I. — Constantes des corps soumis à la combustion.

Produits	Point de fusion	Point d'ébullition	Indice de réfraction (raie D)	Densité
Série furanique (*).				
Furane.	»	754 mm. = 31-32°	19°3 = 1,4217 20°3 = 1,4214	0° = 0,9626 19°7 = 0,9388
Furyléthylène.	»	760 mm. = 99-100°	18°5 = 1,4992	18°5 = 0,9145
Alcool furfurylique.	»	16 mm. = 74-75°	20° = 1,4876	20° = 1,1330
Alcool tétrahydrofurfurylique.	»	15 mm. = 72-73°	20° = 1,4530	
Furfurol.	»	18 mm. = 60-61°	20° = 1,5261	0° = 1,1756 20° = 1,1612
Acide furoïque ou pyromucique.	133-134°	»	»	»
Acide furylacrylique.	140-141°	»	»	»
Série benzénique.				
Alcool benzylique.	»	25 mm. = 105-106°	20° = 1,5403	0° = 1,0638 20° = 1,0498
Alcool hexahydrobenzylique.	»	23 mm. = 91-92°	20° = 1,4654	0° = 0,9470 20° = 0,9360
Benzaldéhyde.	»	26 mm. = 78-79°	20° = 1,5450	0° = 1,0626 20°1 = 1,0463
Acide benzoïque.	(**)			
Acide cinnamique.	134-135°	»	»	»

(*) Pour les radicaux de la série furanique C^4H^3O et $C^4H^3O\text{-}CH^2$, nous avons adopté les noms furyle et furfuryle, suggérés par M. Haller, *Ann. Chim.* (9), 1923, t. 20, p. 86. Pour l'acide $C^4H^3O\text{-}CO^2H$, et le radical $C^4H^3O\text{-}CO$, nous employons les noms furoïque et furoyle.

(**) Echantillon provenant du Bureau of Standard de Washington.

redouter : perte de matière par évaporation, projection sur les parois de la bombe et, par suite, combustion incomplète.

Plusieurs savants (3) ont décrit d'ingénieux procédés destinés à éviter ces désagréments. En fait, comme le donne déjà à soupçonner leur multiplicité, aucune des techniques connues n'est d'une application suffisamment générale et tout liquide demande, presque chaque fois, une mise au point pour sa combustion.

Ici tout particulièrement s'imposait la nécessité d'une technique spéciale, car la combustion dans la bombe des dérivés du furane a l'allure explosive, à tel point même que le creuset de platine est parfois mis hors d'usage par l'explosion, et que le revêtement de la bombe, quand il est en émail, est rapidement détérioré par les projections de matière en ignition.

En dehors de ces inconvénients, on constate le plus souvent une combustion incomplète.

Des essais ont été d'abord effectués en utilisant, pour renfermer le liquide, des ampoules ouvertes : on se servait alors d'ampoules à fond plat par conséquent susceptibles de se tenir facilement debout. En ne laissant comme ouverture qu'un tube suffisamment capillaire on n'avait pas de perte sensible par évaporation du liquide.

Avec une pastille de naphtalène, utilisée comme combustible auxiliaire et placée *sous* l'ampoule on n'a obtenu aucun bon résultat.

Au contraire, en disposant le naphtalène, coulé en anneau, *sur* l'ampoule de verre (autour du tube capillaire) on a eu des combustions complètes, mais l'explosion était toujours violente et les dégradations qu'elle occasionnait ont obligé à y renoncer. Toutefois, c'est par ce mode opératoire qu'ont été effectuées les déterminations pour le furyléthylène.

On a eu recours alors aux ampoules fermées, en prenant le soin de faire le scellement du col de l'ampoule aussi près que possible de la paroi de la panse, pour réduire dans la plus large mesure la quantité de liquide retenue dans la partie capillaire. L'ampoule était disposée dans une petite cavité ménagée à cet effet dans le fond du creuset où l'on avait introduit préalablement une quantité exactement pesée de paraffine que l'on amenait à la fusion par un léger chauffage et où l'on plongeait la mèche de fulmicoton.

La paraffine servait ainsi de combustible auxiliaire, en même temps qu'elle fixait solidement en se refroidissant le petit récipient de verre, ce qui est un avantage appréciable,

Cette simple modification de la technique a donné d'excellents résultats. Peut-être faut-il en chercher la raison dans le fait que le scellement de l'ampoule a mis le liquide à l'abri de l'oxygène pendant la compression : ce gaz pouvant, en effet, s'il se dissout en assez grandes proportions, soit constituer un mélange explosif, soit produire par autoxydation un peroxyde explosif.

(3) En particulier : BERTHELOT et DELÉPINE *Ann. Chim. Phys.* (7), 1900, t. 21, p. 289. RICHARDS et ses collaborateurs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1915, t. 37, p. 993; 1917, t. 39, p. 341; 1920, t. 42, p. 1599. VERKADE *Rec. Trav. Chim.*, Pays-Bas, 1925, t. 44, p. 206 et *ibid.*, 1926, t. 45, p. 545.

Il va sans dire que la détermination de la chaleur de combustion du fulmicoton et des combustibles auxiliaires avait fait l'objet d'opérations spéciales. Les chiffres trouvés pour un gramme étaient : 2.500 cal. pour le fulmicoton, 11,200 cal. pour la paraffine et 9,614 cal. pour le naphtalène.

C. — *Résultats.* Dans le tableau II se trouvent comparés avec les nôtres les chiffres donnés antérieurement par divers auteurs pour les chaleurs de combustion : l'accord est généralement bon, mais il y a cependant parfois des différences non négligeables.

Il ressort de la comparaison des chaleurs de formation (tableau III), que le passage du noyau benzénique au noyau furanique entraîne une *diminution* d'énergie de formation de la molécule. Cette diminution s'écarte peu de la valeur moyenne $26^{cal},4$: elle est donc sensiblement constante. D'après cette donnée, la stabilité thermodynamique du noyau furanique serait plus grande que celle du noyau benzénique. Le fait doit être sans doute rapporté à la présence dans le noyau furanique d'un atome d'oxygène qui a, en quelque sorte, « brûlé », à l'intérieur de la molécule, uue quantité équivalente de carbone : on comprend alors que les rapports de stabilité chimique entre ces deux séries puissent ne pas être de même sens que ceux que l'on pourrait déduire, sans autre interprétation, des chiffres thermochimiques.

On voit de plus que les variations d'énergie correspondant à l'introduction dans le noyau furanique de diverses fonctions, telles que alcool, aldéhyde, acide, chaînes grasses, sont presque identiques à celles que l'on observe en série benzénique. Nous avons une vérification de la loi d'analogie : le noyau furanique ne crée aucune perturbation.

La substitution d'un noyau à l'autre correspond à une variation de chaleur de combustion qui est sensiblement la même pour les divers corpa soit 284 cal. par molécule-gramme (pression constante), avec un écart maximum de un deux centième (1/200) environ (*).

D'après le tableau IV les valeurs trouvées antérieurement pour la même grandeur vont de 278,9 à 280.

En ce qui concerne la comparaison entre les deux dérivés hydrogénés inclus dans cette étude (alcools tétrahydrofurfurylique et hexahydrobenzylique), on doit tenir compte du fait que le noyau benzénique a fixé six atomes d'hydrogène, tandis que le noyau furanique n'en a fixé que quatre. Pour effectuer cette correction (nombres entre parenthèses dans le tableau II), nous avons retranché 55 cal (1) de la différence entre les chaleurs de combustion des dérivés hydrogènés. On obtient ainsi pour l'incrément des

(*) Il est à remarquer que bien que chaque mesure thermochimique ait été effectuée avec une précision que nous évaluons au 1/1.000 environ, cet écart de 1/200 est de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales : le nombre 284, différence de deux grandeurs, concentre sur lui, en effet, la *somme* des erreurs dont sont affectées ces deux grandeurs.

(1) La chaleur de combustion d'un atome d'hydrogène lié au carbone est, en effet, de $27^{cal},5$ d'après Lemoult, *C. R.*, 1903, t. 137, p. 979.

TABLEAU II. — Comparaison des valeurs des chaleurs de combustion avec celles qu'ont antérieurement données différents auteurs.

	Q_v	Q_p
Alcool benzylique.		
Stohmann, Kléber, Langbein (a).........	893,9	894,8
Schmidlin (b).........................	890,9	892,3
Barker (c)............................	890	»
Landrieu, Baylocq, Johnson............	891,1	891,9
Furfurol.		
Berthelot, Rivais (d).................	559,8	559,8
Landrieu, Baylocq, Johnson............	560,3	560,3
Benzaldéhyde.		
Stohmann, Rodatz, Herzberg (e)........	841,7	842,1
Landrieu, Baylocq, Johnson............	844,3	844,8
Acide furoïque.		
Stohmann, Kléber, Langbein (f)........	490,5	490,2
Berthelot, Rivais (g).................	494,4	493,4
Landrieu, Baylocq, Johnson............	488,4	488,1
Acide furylacrylique.		
Stohmann (h)..........................	757,3	757,3
Landrieu, Baylocq, Johnson............	755,6	755,6
Acide cinnamique.		
Roth, Stoermer (i)....................	1040,9	1041,4
Landrieu, Baylocq, Johnson............	1040,6	1041,1
Alcool hexahydrobenzylique.		
Swietoslawsky, Zubow (j)..............	1046,8	1048,5
Landrieu, Baylocq, Johnson............	1046,6	1048,4

(a) STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *Zeit. Phys. Chim.*, 1890, t. 6, p. 338.
(b) SCHMIDLIN, *Ann. Chim. Phys.* (8), 1906, t. 7, p. 245.
(c) BARKER, *J. Phys. Chim.*, 1925, t. 29, p. 1350.
(d) BERTHELOT, RIVALS, *Ann. Chim. Phys.*, 1896, t. 7, p. 36.
(e) STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. Prakt. Chem.* (2), 1887, t. 36, p. 3.
(f) STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *Zeit. Physik. Chem.*, 1890, t. 6, p. 338.
(g) BERTHELOT, RIVALS, *Ann. Chim. Phys.*, 1896, t. 7, p. 35.
(h) STOHMANN, *D. ch. G.*, 1895, t. 28, p. 134.
(i) ROTH, STOERMER, *D. ch. G.*, 1913, t. 46, p. 267.
(j) SWIETOSLAWSKY, ZUBOW, *J. Am. Chem. Soc.*, 1920, t. 42, p. 1096.

Tableau III. — Comparaison entre les chaleurs de combustion de corps de la série du furane et celles des corps correspondants de la série du benzène.

Produits	Q_v	Q_p	Q_f	ΔQ_v	ΔQ_p	ΔQ_f
Furane.............	500,1	500,4	+ 14,8	282,8	283,4	— 25,8
Benzène (*)..........	782,9	783,8	— 11,0			
Furylétbylène........	767,9	768,5	+ 4,3	284,1	284,0	— 26,8
Styrolène............	1052,0	1052,5	— 22,5			
Alcool furfurylique..	608,5	609,0	+ 69,5	282,6	282,9	— 25,3
Alcool benzylique ..	891,1	891,9	+ 44,2			
Furfurol.............	560,3	560,3	+ 49,2	284,0	284,5	— 26,8
Aldéhyde benzoïque.	844,3	844,8	+ 22,4			
Acide furoïque	488,4	488,1	+121,4	284,2	284,8	— 27,2
Acide benzoïque.....	772,6	772,9	+ 94,2			
Acide furylacrylique.	755,6	755,6	+111,5	285,0	285,5	— 27,9
Acide cinnamique ...	1040,6	1041,1	+ 83,6			
Noyaux hydrogénés.						
Alcool tétrahydrofurfurylique..........	708,6	709,5	+107,0	338,0	338,9	— 12,3
Alcool hexahydrobenzylique............	1046,6	1048,4	+ 94,7	[283,0] (**)	[283,9] (**)	

Q_v = Chaleur de combustion moléculaire à volume constant.
ΔQ_v = Différ. entre les chaleurs de combustion moléc. à volume constant.
Q_p = Chaleur de combustion moléculaire à pression constante.
ΔQ_p = Differ. entre les chaleurs de combustion mol. à pression constante.
Q_f = Chaleur de formation moléculaire.
ΔQ_f = Différence entre les chaleurs de formation moléculaire.

Nota : les valeurs adoptées dans les calculs sont, pour les chaleurs de combustion des éléments, les valeurs données par Berthelot, c'est-à-dire C diamant → CO^2 94[cal],3 et H^2 → H^2O + 69 cal., et, pour les poids atomiques, 0 = 16, H = 1,008 et C = 12.

(*) Les chiffres pour le benzène sont ceux de Richards et Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1920, t. 42, p. 1599, avec une correction pour exprimer les données en calories 20°, comme celles de la suite du tableau : la valeur 10 026 cal. 18° par gramme (pesées dans l'air), indiquée par ces auteurs a donc été multipliée par 1.0005 [chiffre donné par Richards et Barry, *Am. Chem. Soc.*, 1915, t. 37, p. 1016].

(**) Les valeurs entre parenthèses sont corrigées pour la différence de 2 atomes d'hydrogène fixés sur le noyau benzénique (voir le texte).

TABLEAU IV. — Comparaison entre les chaleurs de combustion de corps de la série du furane et celles des corps correspondants de la série du benzène, d'après des données antérieures.

Produits	Q_v	Q_p	ΔQ_v	ΔQ_p
Furfuramide (a)	1827,9	1828,1	277,8	280,0
Hydrobenzamide (a)	2666,1	2668,1		
Furoïne (b)	1114,0	1114,0	278,4	279,0
Benzoïne (b)	1670,8	1671,9		
Furile (b)	1064,4	1064,7	278,6	278,9
Benzile (b)	1621,6	1622,4		

(a) DELÉPINE, *Ann. Chim.* (7), 1899 t. **16**, p. 225.
(b) BARKER, *J. Phys. Chim.*, 1925, t. **29**, p. 1350.

chaleurs de combustion à pression constante le nombre 283[cal],9 qui concorde bien avec le nombre 284 cal. trouvé pour les séries non hydrogénées : l'hydrogénation du noyau furanique n'apporte donc aucune perturbation au point de vue thermochimique.

On peut ainsi considérer que le nombre 284, représente avec sécurité l'incrément thermochimique de passage de la série furanique à la série benzénique. Il permettra de calculer les chaleurs de combustion et les chaleurs de formation des composés furaniques connaissant celles des composés benzéniques correspondants; les corps étant pris sous le même état physique, il suffira de retrancher 284 à la chaleur de combustion d'un corps de la série du benzène, pour avoir la chaleur de combustion du dérivé furanique correspondant.

Le même mode de calcul est valable également pour les séries hydrogénées, mais il faut alors retrancher en outre 55 calories, pour les 2 atomes d'hydrogène qu'ont en moins les corps de la série hydrofuranique; le nombre à retrancher *pour les séries hydrogénées* est donc 339.

II. — PARTIE EXPÉRIMENTALE.

A. — *Capacité calorifique de l'ensemble calorimétrique.* La détermination de la capacité calorifique de l'ensemble calorimétrique (calorimètre, eau, bombe, thermomètre, agitateur), a été effectuée de deux manières : 1° en valeur absolue par la méthode

de zéro décrite par Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et Ph. Landrieu (5) ; 2° par combustion d'un échantillon d'acide benzoïque provenant du Bureau of Standards de Washington. La moyenne des chiffres trouvés (bombe n° 3) était de 2463cal 20° (*).

B. — *Précautions prises.* 1° Température de la pièce sensiblement constante pendant toute la durée de la détermination;

2° Température de l'eau du calorimètre supérieure au point de rosée;

3° Même température initiale pour toutes les déterminations;

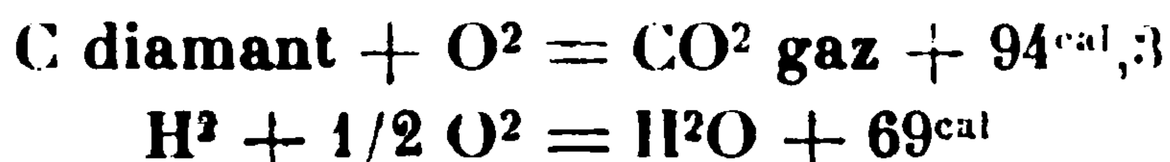
4° Vitesse d'agitation constante (40 périodes par minute);

5° Même pression d'oxygène dans la bombe (25 K°);

6° Enfin mêmes conditions générales que pour la détermination de la capacité calorifique (ce qui évitait diverses corrections accessoires).

C. — *Données expérimentales.* Tous les renseignements concernant les combustions sont rassemblés dans le tableau V.

Nous rappelons que pour le calcul des chaleurs de formation, nous avons conservé les anciennes valeurs données par Berthelot pour les chaleurs de combustion à pression constante du carbone et de l'hydrogène :



$$C \text{ diamant} + O^2 = CO^2 \text{ gaz} + 94^{cal},3$$
$$H^2 + 1/2\, O^2 = H^2O + 69^{cal}$$

Dans le calcul des poids moléculaires, nous avons fait usage des valeurs suivantes : H = 1,008, C = 12, O = 16.

Selon l'habitude courante, nous exprimons les chaleurs de combustion pour 1 gr. en petites calories et les chaleurs de combustion et de formation moléculaires (pour une molécule-gramme) en grandes calories.

Furane C^4H^4O.

Ce produit a été obtenu suivant la technique de Freuudler et Marquis (6).

On chauffe pendant 4-5 heures à 300°, 5 gr. d'acide furoïque dans un tube scellé. Quand le tube est froid, on l'ouvre, en prenant toutes les précautions nécessitées par la haute pression des gaz. Le furane est extrait du tube par distillation. Vu la grande volatilité de ce corps il est nécessaire que le bain réfrigérant soit maintenu à une température basse pour éviter les pertes.

Rendement 2gr,4, soit 68 0/0.

Les produits de plusieurs opérations ont été réunis pour la purification. Après trois distillations sur le sodium, on a obtenu un produit ayant les constantes suivantes : $Eb_{754} = 31\text{-}32°$, $n^D_{19,3} = 1,4217$, $n^D_{20,3} = 1,4214$. $D_0 = 0,9626$. $D_{19,7} = 0,9388$. Chaleur de combustion

(5) Ch. Moureu, Ch. Dufraisse, Ph. Landrieu, *C. R.*, 1923, t. 176, p. 1513.

(*) Quelques essais ont été faits avec une bombe émaillée : la valeur en eau était alors de 2448cal 20°.

(6) Freundler et Marquis, *Bull. Soc. Chim.*, 1897, t. 17, p. 613.

TABLEAU V. — Renseignements concernant les combustions.

Produits	Poids de		Élévation de température		Chaleurs dégagées				
	Substance	Combustible auxiliaire (*)	Observée	Corrigée	Totale	NO^3H	Mèche	Combustible auxiliaire	par gramme de substance
Furane C^4H^4O	0,7040	0,2058	3,057	3,0584	7404,6	5,9	7	2304,9	7353
	0,5341	0,2087	2,559	2,5631	6274,5	6,4	6,7	2337,4	7346
Furyléthylène $C^4H^3O-CH=CH^2$	0,8888	0,0443	3,139	3,1436	7695,5	9,9	5	426	8162
	0,4839	0,0677	1,890	1,8914	4612,8	4,3	6,25	652,5	8162
	1,1373	0,0675	4,054	4,0613	9950,2	6,9	9,25	648,9	8164
Styrolène $C^6H^5CH=CH^2$	0,4827	0,1620	2,734	2,7385	6709,3	7,84	6,25	1814,4	10.111(**)
	0,5592	0,1674	3,080	3,0837	7548,9	9,5	10,75	1871,8	10.120(**)
	0,4952	0,1657	2,803	2,8081	6874,2	7,25	6	1855,8	10.107(**)
Alcool furfurylique $C^4H^3O-CH^2OH$	0,9178	0,1706	3,110	3,1125	7619,4	6,1	8	1910,7	6201
	1,0635	0,1772	3,508	3,5105	8593,7	6	5	1984,6	6201
	0,7833	0,0310	2,131	2,1318	5218,6	6,5	6,5	347,2	6202
Alcool benzylique $C^6H^5-CH^2OH$	0,6585	0,1994	3,104	3,1058	7677,5	10,3	6,75	2233,3	8242
	0,6634	0,1923	3,120	3,1210	7640,2	8,8	6,75	2153,7	8247
Furfurol C^4H^3O-CHO	0,6527	0,1612	2,299	2,2976	5624,5	6,4	4,5	1805,4	5834
	0,6911	0,1838	2,493	2,4904	6119,2	7,25	10,25	2058,6	5833(***)
Benzaldéhyde	0,6639	0,1669	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

(acide pyromucique) $C^4H^3O-COOH$	1,6303		2,914	2,9182	7113,7	6,8	8		4357
Acide benzoïque C^6H^5COOH	0,9345 1,4012 0,9353 1,4007		2,412 3,620 2,413 3,617	2,4176 3,6218 2,4192 3,6201	5936,5 8872,6 5941,1 8890,1	12,6 14,6 12,4 15,8	4,6 6,2 5,5 5,3		6331 6332 6333 6332
Acide furylacrylique $C^4H^3O-CH=CH-COOH$	0,9854 0,7490		2,203 1,677	2,2048 1,6758	5409,6 4112,4	7,9 6,4	7,7 4,2		5469 5476
Acide cinnamique $C^6H^5-CH=CH-COOH$	1,0426 1,1364 1,0291		2,995 3,268 2,958	2,9966 3,2698 2,9619	7335,5 8004,5 7250,7	5,8 9,8 9,4	6 10 7,7		7024 7026 7029
Alcool tétrahydrofurfurylique $C^4H^7O-CH^2OH$	0,9305 0,8799	<u>0,0757</u> <u>0,1120</u>	2,941 2,933	2,9420 2,9382	7202 7195,6	7 6,8	6,2 6,7	<u>727,8</u> <u>1076,8</u>	6943 6938
Alcool hexahydrobenzylique $C^6H^{11}-CH^2OH$	0,7059 0,5348	0,1843 0,1639	3,492 2,758	3,4950 2,7604	8553 6757,4	8,8 7,8	5,2 8,7	2064,1 1835,6	9171 9172

(*) Les chiffres soulignés indiquent que le combustible auxiliaire était le naphtalène.

(**) Pour chacune de ces déterminations nous avons obtenu un résidu de charbon égal à 0gr,0007 pour la première, 0gr,0007 pour la seconde et 0gr,0006 pour la troisième. Le résultat indiqué sur le tableau comporte la correction de ce charbon résiduaire.

(***) Dans cette détermination il y a eu un résidu de 0,0029 de charbon dont il a été tenu compte dans le calcul final.

moyenne par gramme = 7349. (Poids moléculaire) = 68,05. Chaleur de combustion pour 1 molécule-gramme à volume constant QV = 500^{cal},1 ; à pression constante, QP = 500^{cal},4 ; chaleur de formation, QF = + 14^{cal},8 (liquide).

Furyléthylène $C^4H^3O\text{-}CH{=}CH^2$.

Ce produit a été préparé suivant la technique décrite par Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et J. R. Johnson (7). Un échantillon du produit pur, conservé sur uu antioxygène (hydroquinone à 1 p. 1000) a été distillé dans le vide et les ampoules remplies dans l'appareil à distillation. Le produit avait les constantes physiques suivantes : Eb_{750} = 99-100°, $n^D_{18.5}$ = 1,4992, $D_{18.5}$ = 0,9445. Chaleur de combustion moyenne par gramme = 8164. (Poids moléculaire = 94,08). Chaleur de combustion pour 1 molécule-gramme à volume constant, QV = 767^{cal},9 ; à pression constante, QP = 768^{cal},5 ; chaleur de formation, QF = + 4^{cal},3 (liquide).

Alcool furfurylique $C^4H^3OCH^2OH$.

Ce produit a été obtenu par action de la soude en solution aqueuse sur le furfurol récemment distillé, suivant la technique indiquée par Erdmann (8). Le produit a été séché sur le carbonate de potassium et distillé dans le vide dans un courant d'hydrogène sec. Après trois rectifications on a obtenu un produit ayant les constantes physiques suivantes : Eb_{16} = 74-75°, n^D_{20} = 1,4876, D_{20} = 1.1330. Chaleur de combustion moyenne par gramme = 6203. (Poids moléculaire = 98,07). Chaleur de combustion pour 1 molécule-gramme à volume constant, QV = 608^{cal},5 ; à pression constante, QP = 609 cal. ; chaleur de formation, QF = + 69^{cal},5 (liquide).

Alcool benzylique $C^6H^5CH^2OH$.

Le produit pur, préparé par les Etablissements de Laire, a été rectifié sous pression réduite. Après trois rectifications on a obtenu un produit ayant les constantes physiques suivantes : Eb_{25} = 105-106°, n^D_{20} = 1,5403, D_0 = 1,0638, D_{20} = 1,0498. Chaleur de combustion moyenne par gramme = 8244. (Poids moléculaire = 108). Chaleur de combustion pour 1 molécule-gramme à volume constant, QV = 891^{cal},1 ; à pression constante, QP = 891^{cal},9 ; chaleur de formation, QF = + 44^{cal},2 (liquide).

Furfurol $C^4H^3O\text{-}CHO$.

La purification a été effectuée en faisant la combinaison bisulfitique, qui a été décomposée par l'acide chlorhydrique dilué pour régénérer le furfurol. On traite par un léger excès de furfurol une

(7) Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et John R. Johnson, *Ann. de Chim.* (10), 1927, t. 7, p. 20.
(8) Erdmann, *D. ch. G.*, 1902, t. 35, p. 1855.

solution concentrée de bisulfite de soude du commerce. On lave la solution aqueuse de la combinaison bisulfitique dans une ampoule à décantation avec du benzène, et on la traite ensuite par le noir animal. On filtre et on concentre dans le vide. Quand la solution est assez concentrée, on précipite la combinaison bisulfitique par un mélange d'alcool et d'éther : le produit ainsi obtenu est très blanc.

Dans un ballon à distillation adapté à un réfrigérant auquel est ajusté un ballon récepteur, on met 120 gr. de combinaison bisulfitique dissous dans 350 cc. d'eau. Au moyen d'une ampoule à robinet on y ajoute 240 cc. d'acide chlorhydrique à 10 0/0 ($d = 1\ 050$).

Quand tout l'acide est ajouté, on chauffe modérément de manière à éviter un trop brusque dégagement de gaz sulfureux. On augmente ensuite progressivement le chauffage et on entraîne finalement le furfurol avec la vapeur d'eau. Puis on continue par les procédés habituels.

Le furfurol passe entièrement à la distillation à 61-62° sous 21 mm. sans portion de tête. On conduit les distillation sous pression réduite, dans un courant d'hydrogène sec, et on recueille le produit distillé sur un autioxygène [hydroquinone 1 pour 1000 (9)] pour éviter toute oxydation. Après trois rectifications, le produit recueilli sur un antioxygène, présentait les constantes suivantes : $Eb_{18} = 60\text{-}61°$, $n_{20}^{D} = 1{,}5261$; $D_0 = 1{,}1756$, $D_{20} = 1{,}1612$. Chaleur de combustion moyenne par gramme = 5833. (Poids moléculaire = 96,05). Chaleur de combustion pour 1 molécule-gramme à volume constant, QV = 560cal,3; à pression constante, QP = 560cal,3; chaleur de formation QF = + 49cal,2 (liquide).

Benzaldéhyde C^6H^5CHO.

La benzaldéhyde a été purifiée par la combinaison bisulfitique suivant le procédé qui a été employé pour le furfurol. On agite fortement jusqu'à ce que le dégagement de chaleur ne soit plus perceptible, de la benzaldéhyde avec une solution concentrée de bisulfite de soude du commerce. Par précipitation avec de l'alcool on obtient un produit blanc. On essore, on lave au mortier plusieurs fois avec de l'alcool, puis avec de l'éther.

Dans le même appareil que pour le furfurol on traite la combinaison bisulfitique par l'acide chlorhydrique dilué à 10 0/0, et on entraîne l'aldéhyde avec la vapeur d'eau.

Les rectifications ont été faites, sous pression réduite, dans un courant d'hydrogène sec, avec un antioxygène (hydroquinone à 1 pour 100) dans les ballons récepteurs. Ces précautions sont indispensables pour obtenir un produit exempt d'acide benzoïque (9). A la troisième rectification on a obtenu un produit ayant les constantes physiques suivantes : $Eb_{26} = 78\text{-}79°$, $n_{20}^{D} = 1{,}5450$, $D_0 = 1{,}0626$, $D_{20,1} = 1{,}0463$. Chaleur de combustion moyenne par gramme = 7959. (Poids moléculaire = 106,04). Chaleur de combustion pour 1 molécule-gramme à volume constant QV = 844cal,3;

(9) Ch. Moureu, Ch. Dufraisse, *Bull. Soc. Chim.*, 1922, t. 16, p. 1152.

à pression constante, QP = 844^{cal},8; chaleur de formation, QF = + 22^{cal},4 (liquide).

Acide furoïque (acide pyromucique) C^4H^3OCOOH.

L'acide furoïque a été purifié par trois cristallisations dans l'eau, puis séché dans le vide sulfurique jusqu'à poids constant. Point de fusion = 133-134°.

Chaleur de combustion moyenne par gramme = 4359. (Poids moléculaire = 112,06). Chaleur de combustion pour 1 molécule-gramme à volume constant, QV = 488^{cal},4; à pression constante, QP = 488^{cal},1 ; chaleur de formation, QF = + 121^{cal},4 (solide).

Acide benzoïque C^6H^5COOH.

Les combustions ont été effectuées avec l'acide benzoïque du Bureau of Standards de Washington.

Chaleur de combustion moyenne par gramme = 6333. (Poids moléculaire = 122). Chaleur de combustion pour 1 gramme-moléculaire à volume constant, QV = 772^{cal},6; à pression constante, QP = 772^{cal},9; chaleur de formation, QF = + 94^{cal},2 (solide).

Acide furylacrylique $C^4H^3OCH{=}CH{-}CO^2H$.

Ce produit a été préparé en chauffant le furfurol avec de l'acétate de soude en présence d'anhydride acétique, puis cristallisé dans l'eau, sublimé sous une pression de 15 mm. et enfin purifié par cristallisation dans le benzène (10). Après dessiccation dans le vide sulfurique jusqu'à poids constant, on a obtenu un produit fusible à 140-141°.

Chaleur de combustion moyenne par gramme = 5473. (Poids moléculaire = 138,08). Chaleur de combustion pour 1 molécule-gramme à volume constant, QV = 755^{cal},6; à pression constante, QP = 755^{cal},6; chaleur de formation, QF = + 111^{cal},5 (solide).

Acide cinnamique $C^6H^5CH{=}CH{-}CO^2H$.

Le produit, préparé par les Etablissements de Laire, a été finement pulvérisé et séché dans le vide sulfurique jusqu'à poids constant. Point de fusion = 134-135°.

Chaleur de combustion moyenne par gramme = 7026. Poids moléculaire = 148,11). Chaleur de combustion pour 1 molécule-gramme à volume constant, QV = 1040^{cal},6 ; à pression constante, QP = 1041^{cal},1 ; chaleur de formation, QF = + 83^{cal},6 (solide).

Alcool tétrahydrofurfurylique $C^4H^7OCH^2OH$.

Cet alcool a été préparé par hydrogénation catalytique du furfurol suivant les indications de Kaufmann et Adams (11). Le pro-

(10) Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et John R. Johnson, *Ann. de Chim.* (10) 1927, t. 7, p. 19.

(11) Kaufmann et Adams, *J. Am. Chem., Soc.*, 1923, t. 45, p. 3040.

duit d'une première rectification a été séché sur le carbonate neutre de potassium et distillé. Séché une deuxième fois sur le carbonate et redistillé, le produit passait à la rectification à 72-73° sous 15 mm. $n_{15}^{D} = 1.4530$. C'est un liquide visqueux incolore.

Chaleur de combustion moyenne par gramme = 6940. (Poids moléculaire = 102,11). Chaleur de combustion pour 1 molécule-gramme à volume constant, QV = 708^{cal},6; à pression constante, QP = 709^{cal},5; chaleur de formation, QF = + 107^{cal},0 (liquide).

Alcool hexahydrobenzylique C^6H^{11}-CH^2OH.

Ce produit a été spécialement préparé pour cette étude par les Etablissements de Laire par hydrogénation catalytique de l'alcool benzylique.

Après rectification, on a obtenu un produit visqueux, incolore, ne fixant pas le brome et ayant les constantes physiques suivantes : Eb_{23} = 91-92°, $n_{20}^{D} = 1,4654$, $D_0 = 0,9470$, $D_{20} = 0,9360$. Chaleur de combustion moyenne par gramme = 9171. (Poids moléculaire = 114,11). Chaleur de combustion pour 1 molécule-gramme à volume constant, QV = 1046^{cal},6 ; à pression constante, QP = 1048^{cal},4 ; chaleur de formation, QF = + 94^{cal},7 (liquide).

Paris, Collège de France, Laboratoire de Chimie organique.

Nota. — Ces recherches ont été subventionnées par la fondation Edmond de Rothschildt.

N° 4. — Etude magnétique de la zircone hydratée; par M. F. BOURION et Mlle HUN.

(2.11.1928.)

Dans le but de reconnaître si la zircone hydratée était constituée par une combinaison de l'eau avec l'oxyde anhydre de zirconium O^2Zr, et de voir si le zirconium avait à cet égard, un comportement analogue à celui du silicium, élément voisin qui se trouve dans la même colonne verticale de la classification périodique, nous avons entrepris une étude magnétique de la zircone hydratée. Des recherches semblables avaient été faites antérieurement, par Mlle Suzanne Weil (1), pour des mélanges binaires d'oxydes métalliques, et par M. Pascal (2), pour la silice hydratée.

Si l'on suppose en effet que l'oxyde de zirconium O^2Zr et l'eau constituent un simple mélange, et que chacune des substances possède, dans le mélange, la même susceptibilité magnétique que si elle était seule, la susceptibilité du mélange doit être une fonction linéaire de la proportion de l'un des constituants, l'eau par exemple, de sorte que, si l'on trace une courbe en portant en abscisses la teneur en eau, et en ordonnées la susceptibilité spécifique du mélange, les divers points obtenus doivent s'échelonner sur une

(1) Mlle Suzanne Weil, 1920, Thèse, Paris, Gauthier-Villars.
(2) P. Pascal, *C. R.*, 1922, t. 175, p. 814.

droite, allant du point représentatif de l'oxyde de zirconium pur à celui de l'eau pure.

Si l'oxyde de zirconium O^2Zr, et l'eau OH^2, sont combinés dans l'hydrate de zirconium, la susceptibilité magnétique de celui-ci ne saurait être une fonction linéaire de la teneur en eau, et la courbe représentative du phénomène ne sera plus une ligne droite; si cette courbe présente des pointes, la composition qui leur correspond représentera alors, avec une grande vraisemblance, celle de combinaisons définies, entre l'eau et l'oxyde de zirconium O^2Zr.

Préparation de la zircone utilisée. — La zircone a été préparée par l'un de nous en attaquant les zircons finement pulvérisés et tamisés par 8 à 10 fois leur poids de soude fondante dans une marmite en fer, à la température du rouge faible (550° environ).

Quand l'attaque est terminée, la substance fondue est coulée sur des plaques de tôle et, après solidification, concassée, et reprise par l'acide chlorhydrique étendu; on obtient ainsi de l'oxychlorure de zirconium OCl^2Zr en dissolution, et la silice est libérée du silicate de sodium par l'acide chlorhydrique; en concentrant la liqueur on obtient après refroidissement une bouillie cristalline formée d'oxychlorure de zirconium et de silice, on filtre sur toile, et le mélange solide obtenu après avoir été essoré, est repris par de l'eau chlorhydrique, évaporé à sec, et porté à environ 105° pendant un temps convenable pour insolubiliser la silice.

Pour éliminer le fer qui souille constamment la zircone dans les zircons, on a en outre intercalé le traitement suivant : après évaporation à sec des solutions et avant de porter à 105°, la substance solide est lavée sur un entonnoir Buchner par de l'acide chlorhydrique à 22° B ; le chlorure ferrique Cl^3Fe étant pour ainsi dire indéfiniment soluble dans ce réactif, alors que l'oxychlorure de zirconium OCl^2Zr y est peu soluble, le fer se trouve peu à peu éliminé par cette suite d'opérations renouvelées un certain nombre de fois. Au début, on fait usage d'acide chlorhydrique du commerce et vers la fin, on utilise l'acide chlorhydrique pur (3).

Dans le but d'éliminer les traces de silice et de fer, contenues éventuellement dans l'oxychlorure de zirconium, nous avons transformé en chlorure anhydre, Cl^4Zr, la zircone anhydre obtenue en précipitant par l'ammoniaque la solution de l'oxychlorure et calcinant l'hydrate de zirconium, selon le procédé indiqué par l'un de nous (4); à cet effet, l'oxyde de zirconium O^2Zr, placé dans une nacelle de quartz fondu elle-même contenue dans un tube de silice non transparente, a été soumis à l'action un mélange de chlore et de bichlorure de soufre, à température graduellement croissante; de cette manière, la fraction de silice attaquée se séparait du zirconium, parce que le chlorure de silicium Cl^4Si est beaucoup plus

(3) Ce traitement pratiqué vers 1905, par M. G. Urbain, fut appliqué avec succès vers la même époque, par M. F. Bourion, auquel le premier l'avait indiqué.

(4) F. Bourion, *C. R.*, 1907, t. 145. p. 62. Thèse, Paris, Gauthier-Villars, 10 mars 1910, et *Ann. de Chim. et de Phys.* (8), 1910, t. 20, p. 547-655.

volatil que le chlorure de zirconium Cl^4Zr; quant à la silice non attaquée, elle restait dans la nacelle séparée du chlorure de zirconium complètement volatilisé; d'autre part le fer passe à l'état de chlorure ferrique, un peu plus volatil que le chlorure de zirconium.

En fait, un examen chimique du chlorure de zirconium ainsi réalisé, n'y révélait ni la présence de silicium, ni celle de fer.

Ces résultats ont été confirmés par une étude spectrographique faite par M. Bardet, qui a montré en outre l'absence totale de celtium (élément de n° atomique 72), dont cet auteur avait publié antérieurement (5) une étude très complète du spectre ultra-violet.

La zircone hydratée qui a été utilisée pour faire l'étude magnétique a été obtenue en précipitant par l'ammoniaque la solution de chlorure de zirconium anhydre filtrée jusqu'à ce que l'on obtienne une liqueur limpide, exempte à la fois de soufre et de sel basique insoluble; la liqueur claire est oxydée par le brôme, de façon à transformer en acide sulfurique les composés de la série thionique contenus dans la solution de chlorure de zirconium, qui auraient donné naissance à du soufre, lors de la précipitation ultérieure par l'ammoniaque, dont la présence dans la zircone hydratée aurait faussé les mesures magnétiques.

D'autre part, pour éviter la formation, d'ailleurs peu probable, de sel basique insoluble, on fait tomber goutte à goutte et en agitant la solution de chlorure de zirconium dans l'ammoniaque en excès, préalablement diluée.

Pour obtenir de la zircone à divers degrés d'hydratation à partir de l'hydrate de zirconium ainsi préparé, on porte cette dernière à l'étuve, à la température de 50°, et l'on arrive ainsi à de la zircone à 95 0/0 d'eau; puis en élevant ensuite la température à 65-70°, on atteint une teneur d'environ 63 0/0 d'eau; la zircone, qui jusqu'alors était restée sur filtre, devient pulvérisable; si on la détache et qu'on la pulvérise finement, on obtient une déshydratation plus rapide et beaucoup plus avancée, car maintenue à la même température 65-70° pendant un temps prolongé, elle fournit une zircone qui renferme seulement 15 0/0 d'eau; si l'on veut aller plus loin, il est nécessaire d'élever la température; cette dernière, portée progressivement de 70° à 180° conduit à une zircone à 6 0/0 d'eau.

Pour réaliser une déshydratation plus avancée. la substance contenue dans un petit tube de quartz fondu fermé à une extrémité, placé lui-même dans un tube de verre, parcouru par un courant d'air sec, que l'on pouvait chauffer, soit à l'aide d'une rampe à gaz, soit par un four électrique, a donné une zircone à 1.5 0/0 d'eau, lorsqu'on a élevé la température jusqu'à 350°.

On est parvenu à la zircone anhydre, à la température de 500°.

Mesures magnétiques. — Les mesures ont été faites par la balance magnétique de Curie et Chéneveau.

On sait que la substance étudiée est placée dans un tube de verre vertical fermé à la partie inférieure, et suspendu à un fil de torsion.

(5) J. Bardet, *C. R.*, 1923, t. 176, p. 1711.

On cherche la déviation maxima produite par le champ d'un aimant possédant un mouvement de rotation autour de l'axe du tube; pour avoir la déviation due à la seule substance étudiée, on prend la différence entre les déviations correspondant au tube contenant la substance, et au tube vide.

On procède à de semblables mesures en plaçant dans le tube une substance étalon, amenée au même niveau, de façon que les deux substances soient soumises au même champ magnétique moyen.

Si α, m et x puis α', m' et x' sont les déviations, les masses et les susceptibilités spécifiques qui correspondent respectivement à la substance étudiée, et à la substance étalon, on a la relation :

(1) $$\frac{\alpha}{\alpha'} = \frac{m\chi}{m'\chi'}$$

On a pris l'eau comme substance de comparaison, pour laquelle $\chi = 72 \times 10^{-6}$ vers 15° (P. Seve, puis P. Weiss et A. Picard).

La conduite des mesures magnétiques diffère, selon la teneur eu eau de la zircone.

1° Si la zircone renferme plus de 63 0/0 d'eau, elle n'est pas pulvérisable parce qu'elle est trop fluide et à cause de cet état on ne peut la sortir du tube après avoir fait la mesure magnétique, en vue de l'analyser.

On ne saurait non plus, pour connaître sa composition, faire l'analyse d'une portion voisine, prélevée sur le filtre d'où l'on avait extrait la fraction étudiée magnétiquement, car ces gels de zircone desséchant inégalement ne sont certainement pas homogènes.

Nous avons alors utilisé des tubes de silice transparente de même dimension que les tubes de verre de l'appareil de Curie et Chéneveau, où l'on réalisait l'affleurement des substances à un trait que nous avions tracé par emploi de l'acide fluorhydrique.

La zircone est analysée dans le tube même qui a servi à l'étudier magnétiquement, en portant celui-ci aussitôt après la mesure magnétique dans un creuset de porcelaine, où on le soumet à la calcination.

L'expérience ayant montré, que par suite des échauffemente et des refroidissements successifs auxquels était soumis le tube de quartz, sa tare magnétique variait dans de larges limites, il était nécessaire, pour obtenir des résultats corrects, de faire d'abord la tare magnétique du tube vide, puis immédiatement après la mesure magnétique du tube contenant la substance; par exemple, pour l'un des tubes employés, les déviations ont varié de 71 à 95 mm. sur l'échelle divisée. On procède ensuite à la calcination de la substance.

2° La zircone en masse sur les entonnoirs desséchant irrégulièrement est réduite en poudre, dès que cela est possible, pour l'homogénéiser et favoriser une déshydratation uniforme; ce résultat est

atteint, ainsi que nous l'avons vu, lorsqu'elle renferme moins de 63 0/0 d'eau.

Un poids connu de zircone finement pulvérisée et de composition connue est placé dans un vase à tare et porté à la température de 60-70° ; on peut ainsi échelonner les mesures pour des degrés d'hydratation fixés et connus ; il est nécessaire cependant, de faire de temps à autre, une analyse de cette substance, par calcination d'un poids connu, par suite des pertes par transvasement, pertes que ne sauraient révéler la balance, car la substance manipulée à l'air perd ou absorbe de l'eau selon sa composition.

Puisque la composition est ici déterminée d'avance, les mesures magnétiques sont faites en utilisant le tube de verre de la balance Curie et Cheneveau. Comme celui-ci reste constamment à la température ordinaire, son magnétisme reste beaucoup plus constant que celui du tube de quartz, alternativement calciné et refroidi, et l'on peut prendre une valeur moyenne pour la déviation du tube de verre.

Cette façon d'opérer est applicable tant que la teneur en eau de la zircone dépasse 6 0/0;

3° Pour les zircones de teneur en eau inférieures à 6 0/0 nous avons placé la substance pulvérisée, de composition connue, dans un tube de quartz servant aux mesures magnétiques, et l'avons chauffée dans un courant d'air sec, comme il a été dit précédemment; après refroidissement on a fait la mesure magnétique puis, immédiatement après, la tare du tube vide. On connaissait la teneur en eau de la substance, par pesée du tube de quartz avant et après dessiccation, la composition de la substance initiale étant connue.

Pour que la substance n'éprouve pas de variation dans son degré d'hydratation pendant la mesure magnétique, le bouchon de liège muni d'un crochet de laiton qui sert à fermer et à suspendre le tube a été paraffiné en le plongeant dans un bain de paraffine à 105°.

Dans le tableau qui suit contenant les résultats de nos mesures, nous avons spécifié la nature du tube qui a été utilisé (verre ou quartz), et désigné par 1 et 2 chacun des tubes de quartz qui nous ont servis (page 53).

Dans les régions qui correspondent aux combinaisons les plus probables, O^2Zr, $2OH^2$ (22,6 0/0 d'eau) et O^2Zr, OH^2 (12,7 0/0 d'eau), on a multiplié les mesures en faisant des déterminations magnétiques de substance possédant des degrés d'hydratation extrêmement voisins. On a observé :

TABLEAU

0/0 d'eau	Masse en gr.	Déviation en mm.	Température de dessication	Nature du tube
29.04	0,4182	25,5	70°	Tube de verre
28.3	0,4320	26	»	» »
27.5	0,4415	26	»	» »
24.3	0,4094	20	»	» »
24.1	0,4569	22	»	» »
23.2	0,4008	19,5	»	» »
22.6	0,4719	21,5	»	» »
22.4	0,3939	17,5	»	» »
21.8	0,4855	21,5	»	» »
21.4	0,4062	17	»	» »
21	0,4785	18,5	»	» »
20.6	0,3947	15,5	»	» »
20.2	0,4685	17,5	»	» »
19.3	0,4909	18	»	» »
18.2	0,4813	16,5	»	» »
16.5	0,4893	13,5	»	» »
15.2	0,4993	13	»	» »
13.4	0,4850	10,2	»	» »
12.8	0,4819	11	125°	» »
12.1	0,478	7,1	»	» »
10.5	0,469	9,33	150	» »

0/0 d'eau	Masses en gr.	Déviations en mm.	Température de dessication	Nature du tube
100	0,2919	73		Quartz n° 1
100	0,2958	74		» »
100	0,4073	92		» n° 2
100	0,3993	91		» »
100	0,3962	104		Verre niveau 0.4
100	0,4002	106		» » »
97	0,3281	80,5	50	Quartz n° 1
96.4	0,4218	92,6	»	» n° 2
95.7	0,4612	99	»	» »
95	0,3294	78,5	»	» n° 1
94.2	0,3500	84,5	»	» »
93.4	0,3238	76	60-65°	» »
89.8	0,4020	82,5	»	» n° 2
84.3	0,4487	81	»	» »
80	0,3810	71,5	»	» »
74.8	0,3187	60,5	»	» n° 1
76.8	0,3633	62,5	»	» n° 2

0/0 d'eau	Masses en gr.	Déviations en mm.	Température de dessication	Nature du tube
76.3	0,2937	57,25	60-65°	Quartz n° 1
72.2	0,2080	36,5	»	» »
71.9	0,2951	46,2	»	» n° 2
66.4	0,2598	42,7	»	» n° 1
63.8	0,2699	46,5	70°	Tube de verre
58.1	0,3287	50,5	»	» »
53.7	0,3686	50	»	» »
52.2	0,3920	56	»	» »
46.7	0,4229	50,5	»	» »
45.6	0,4333	54	»	» »
40.6	0,4006	42	»	» »
38.3	0,4001	38	»	» »
36.7	0,5583	47,5	»	» »
33.7	0,3712	25	»	» »
32.5	0,5423	39	»	» »
28.8	0,3695	23	»	» »
26.4	0,3575	25	»	» »
24.6	0,3611	18	»	» »
23.4	0,3728	21	»	» »
23	0,3674	18	»	» »
21.7	0,3664	17,75	»	» »
17.3	0,4040	13	»	» »
16.8	0,4085	13	80°	» »
14.7	0,4027	12,5	165	» »
10.7	0,4338	4,5	160	» »
8.7	0,4484	3	170-180°	» »
8.1	0,4199	3	160°	» »
6.4	0,412	1,5	185	» »
5.7	0,409	— 1	194	» »
3.4	0,399	1,5	255	Quartz n° 1
1.8	0,3928	— 1	350	» »
1.5	0,3919	— 1	360	» »
0	0,388	+ 2	460	» »
0	0,3856	+ 7	Calciné	» »
0	0,417	— 10	»	» n° 2
0	0,416	+ 2	»	» »

Dans le tableau qui suit, on a calculé les rapports des déviations correspondant à la zircone et à l'eau, en prenant les tangentes des arcs doubles, alors que ce sont les arcs eux-mêmes qui interviennent dans la formule indiquée plus haut; les déviations observées étant petites, l'erreur n'est pas appréciable.

A l'aide de la formule (I) nous calculons $\frac{\chi}{\chi'}$. Pour faire la correction due à la présence de l'air, on a appliqué la formule de Curie (6).

$$\frac{\chi_2}{\chi_1} = r \left\{ 1 + \frac{a\chi_a}{\chi_1} \left[\frac{1}{rd_2} - \frac{1}{d_1} \right] \right\}$$

où a et x_a sont la densité et le susceptibilité de l'air
où d_1 et x_1 — — de l'eau
où d_2 et x_2 — et la substance étudiée

Pour calculer la densité d_2 de la zircone hydratée, on a admis l'addivité des volumes, en prenant 5,5 pour la densité de l'oxyde de zirconium anhydre et 1 pour la densité de l'eau. En réunissant les résultats précédents en un même tableau, on obtient :

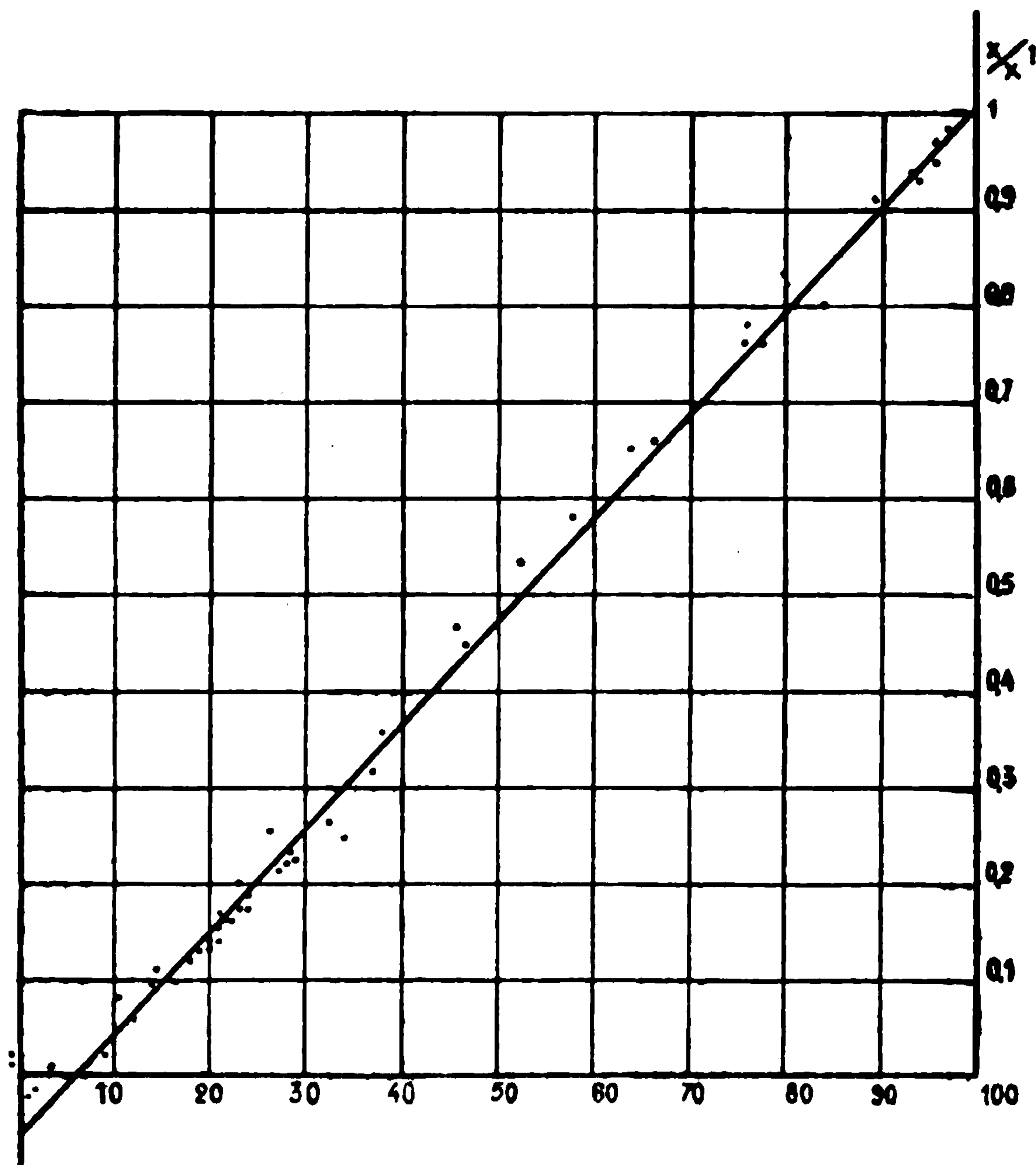
0/0 d'eau	$\frac{\chi}{\chi'}$ brut	$\frac{\chi}{\chi'}$ corrigé	$\chi \times 10^{-6}$ (corrigé)
100			— 0,72
97	0,980	0,980	— 0,705
96.4	0,970	0,970	— 0,698
95.7	0,949	0,949	— 0,682
95	0,950	0,950	— 0,684
94.2	0,93	0,93	— 0,669
93.4	0,937	0,937	— 0,674
89.8	0,91	0,909	— 0,655
84.3	0,80	0,796	— 0,573
80	0,83	0,829	— 0,596
78.4	0,76	0,757	— 0,545
76.8	0,76	0,758	— 0,545
76.3	0,78	0,778	— 0,560
72.2	0,70	0,697	— 0,502
71.9	0,693	0,689	— 0,496
66.4	0,657	0,654	— 0,470
63.8	0,650	0,648	— 0,466
58.1	0,580	0,577	— 0,415
53.7	0,51	0,505	— 0,363
52.2	0,539	0,536	— 0,386
46.7	0,449	0,445	— 0,320
45.6	0,170	0,466	— 0,335
40.6	0,396	0,392	— 0,282
38.3	0,358	0,353	— 0,254
36.7	0,318	0,312	— 0,224
33.7	0,25	0,245	— 0,176
32.5	0,27	0,260	— 0,187
29.04	0,23	0,223	— 0,160
28.8	0,234	0,227	— 0,163

(6) P. Curie, *Œuvres*, p. 598, Gauthier-Villars, 1907.

0/0 d'eau	$\frac{\chi'}{\chi}$ brut	$\frac{\chi}{\chi'}$ corrigé	$\chi \times 10^{-6}$ (corrigé)
28.3	0,23	0,223	— 0,160
27.5	0,22	0,213	— 0,153
26.4	0,262	0,256	— 0,184
24.6	0,188	0,181	— 0,130
24.3	0,184	0,176	— 0,127
24.1	0,18	0,173	— 0,124
23.4	0,18	0,173	— 0,124
23.2	0,184	0,177	— 0,127
23	0,213	0,207	— 0,149
22.6	0,17	0,163	— 0,117
22.4	0,168	0,161	— 0,116
21.8	0,167	0,160	— 0,115
21.7	0,18	0,173	— 0,124
21.4	0,158	0,151	— 0,109
21	0,146	0,139	— 0,100
20.6	0,148	0,141	— 0,102
20.2	0,14	0,132	— 0,098
19.3	0,138	0,131	— 0,094
18.2	0,129	0,122	— 0,088
17.3	0,12	0,114	— 0,082
16.8	0,12	0,113	— 0,081
16.5	0,104	0,096	— 0,069
15.2	0,098	0,091	— 0,065
14.7	0,117	0,110	— 0,079
13.4	0,104	0,096	— 0,069
12.8	0,101	0,094	— 0,067
11.1	0,065	0,057	— 0,011
10.5	0,088	0,081	— 0,058
10.7	0,047	0,0405	— 0,029
8.7	0,025	0,017	— 0,012
8.1	0,028	0,189	— 0,013
6.4	0,014	0,0064	— 0,004
5.7	— 0,002	— 0,0014	+ 0,001
3.4	0,015	0,0069	— 0,005
1.8	— 0,010	— 0,0176	+ 0,012
1.5	— 0,010	— 0,0176	+ 0,012
0	0,02	0,014	— 0,010
0	0,072	0,026	— 0,018
0	— 0,0103	— 0,113	+ 0,081
0	0,021	0,116	— 0,011

Si l'on jette un coup d'œil d'ensemble sur les résultats qui précèdent on voit que $\frac{\chi}{\chi'}$ est positif pour les zircones renfermant moins

de 5 0/0 d'eau, c'est-à-dire que ces zircones sont diamagnétiques comme l'eau; de plus, la valeur absolue de la susceptibilité de la zircone hydratée diminue, quand la teneur en eau décroît. Si maintenant l'on trace une courbe en portant en abscisses les teneurs en eau, et en ordonnées le rapport $\frac{\chi}{\chi'}$, on observe qu'aux erreurs



d'expériences près, les points se plaçent sur une droite qui s'abaisse à partir du point qui correspond à l'eau pure, et pour lequel $\frac{\chi}{\chi'} = 1$; il y a naturellement des chevauchements inévitables, eu égard au grand nombre de déterminations (68) et aux erreurs expérimentales qui sont assez élevées, d'où résulte l'apparition de quelques points aberrants; car, aux erreurs de mesures magnétiques s'ajoutent celles qui proviennent de la difficulté de fixer avec une exactitude suffisante la composition de la zircone, qui dissout les gaz de l'air, et absorbe ou perd de l'eau suivant son degré d'hydratation.

Nous avons vainement tenté de saisir la formation d'une pointe dans le tracé de la courbe, en multipliant les mesures dans les régions où les combinaisons pouvaient apparaître comme étant les plus probables, $O^2Zr, 2OH^2$ et O^2Zr, OH^2; là comme ailleurs les points se placent en ligne droite, et nous pouvons dire, qu'aux

erreurs d'expériences près, le gel de zircone hydraté, obtenu en précipitant par l'ammoniaque, la solution de chlorure de zirconium, se comporte, *du point de vue magnétique*, comme un mélange d'eau et de zircone; l'analyse magnétique, ne permet de déceler aucune combinaison entre l'eau et la zircone anhydre O^2Zr. Des conclusions analogues, avaient été indiquées par M. Pascal (*loc. cit.*) concernant la silice hydratée. Encore, n'a-t-on pas le droit de dire d'une façon absolue qu'une telle combinaison n'existe pas, car là où les mesures magnétiques ont été impuissantes à la faire apparaître, des procédés plus sensibles sont susceptibles d'apporter des résultats positifs.

Dans un ordre d'idées voisin, il suffit de se rappeler en effet, que des éléments comme le fer, le cobalt, le molybdène, que tant de caractères physiques ou chimiques montrent comme étant dissimulés dans le ferricyanure de potassium, le chlorure porpuréocobaltique et le silicomolybdate de potassium, présentent l'additivité, au regard des phénomènes de transparence aux rayons X comme l'ont montré les recherches de MM. Louis Benoît et Copaux (7).

On remarquera en outre, que la droite moyenne qui représente les résultats des mesures depuis l'eau pure jusqu'à une zircone hydratée à 5 0/0 d'eau, rencontre l'axe des ordonnées qui correspond à la zircone anhydre, en un point pour lequel :

$$\frac{\chi}{\chi'} = -0.06$$

ou $$\chi = -(-9.06 \times 0.72 \times 10^{-6}) = 0.43 \times 10^{-7}$$

Ce point définit un oxyde de zirconium anhydre hypothétique, très faiblement paramagnétique, dont la susceptibilité spécifique est environ 17 fois plus petite que la valeur absolue de la susceptibilité de l'eau à la température ordinaire. Observons toutefois que nous n'avons pas réussi à préparer une zircone anhydre ayant un magnétisme égal au précédent. Le dernier tableau montre que les oxydes anhydres que nous avons réalisés étaient tantôt diamagnétiques, tantôt paramagnétiques et l'écart extrême des susceptibilités dépassait manifestement les erreurs d'expériences.

A quelles origines convient-il de faire remonter ces écarts?

Notons que pour atteindre la teneur limite en eau, égale à environ 5 0/0, au-dessous de laquelle les points qui représentent la susceptibilité cessent de se placer sur la droite qui correspond à des zircones plus hydratées, la déshydratation a été faite à une température qui n'a pas dépassé 200°. Il est alors vraisemblable que lorsqu'on s'élève au-dessus de cette température, pour réaliser des zircones de moins en moins hydratées et finalement la zircone

(7) Louis Benoit et Copaux, *C. R.*, 1914, t. 158, p. 559.

anhydre, l'oxyde O^2Zr qui se trouve dans les gels de zircone hydratée éprouve des modifications variables suivant les températures par lesquelles elle a passé, et le temps qu'elle y a séjourné ; ses propriétés magnétiques sont fonction de tous les états antérieurs et la zircone anhydre obtenue présente suivant les cas, des magnétismes variables et même des signes opposés.

En particulier la zircone anhydre (l'avant-dernière du tableau), paramagnétique, de susceptibilité $+0{,}081$, a été obtenue, à partir de la zircone précipitée, en portant celle-ci rapidement à 180°, température à laquelle elle a été longtemps maintenue, puis ensuite vers 360°; elle avait subi une contraction d'environ 1/5 à 1/4, dans le tube de quartz qui la renfermait alors que d'ordinaire le volume apparent n'est pas modifié par déshydratation. Elle avait été ensuite calcinée au rouge (Bunsen).

Il est permis de penser que si l'on pouvait atteindre la zircone anhydre par déshydratation à 200°, en opérant dans le vide par exemple, cette substance aurait un faible paramagnétisme, de l'ordre de $0{,}4 \times 10^{-7}$ comme celui de la zircone anhydre dont l'étude des zircones à plus de 5 0/0 d'eau a révélé l'existence.

Toutefois, nous avons constaté que toutes les zircones anhydres, calcinées pendant un temps suffisamment prolongé, devenaient diamagnétiques, même celles qui manifestaient un paramagnétisme évident après une faible calcination. Pour une zircone donnée, le diamagnétisme paraissait tendre vers une limite par calcination prolongée, sans toutefois que cette limite fût la même d'un échantillon à un autre. La valeur moyenne de la susceptibilité à laquelle nous ont conduit nos déterminations est :

$$x = -0.64 \times 10^{-7}$$

les valeurs extrêmes étant entre elles dans le rapport 1/2.

En résumé, le gel de zircone hydratée obtenu par précipitation par l'ammoniaque, soumis à une déshydratation progressive, possède une susceptibilité magnétique spécifique qui est une fonction linéaire de la teneur en eau tant que la proportion d'eau est supérieure à 5 0/0; la zircone hydratée se comporte du point de vue magnétique comme un mélange d'eau et d'un oxyde anhydre hypothétique O^2Zr faiblement paramagnétique, dont la susceptibilité calculée par extrapolation est de l'ordre de : $\chi = 0{,}4 \times 10^{-7}$ mais que nous n'avons jamais pu réaliser directement. La susceptibilité des hydrates de teneur en eau inférieure à 5 0/0 n'est plus une fonction linéaire de la proportion d'eau ; on explique cette anomalie par les modifications que doit éprouver dans le mélange l'oxyde O^2Zr, aux températures plus élevées auxquelles il faut porter l'hydrate pour réaliser la déshydratation.

La zircone anhydre, soumise à une calcination prolongée, s'est montrée diamagnétique sans que nous ayons réussi toutefois à atteindre le même magnétisme pour les diverses zircones.

(Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences de Nancy.)

N° 5. — Amino-acétals et amino-aldéhydes en C^3; par R. VOET.

(9.11.1928.)

Les composés organiques qui possèdent simultanément la fonction aldéhyde et la fonction amine, sont assez peu connus, si l'on excepte la muscarine synthétique $CH^2N(CH^3)^3OH-CHO$ et l'homomuscarine en C^3, toutes deux amines quaternaires préparées la première par Berlinerblau (1), E. Fischer (2), la seconde par Brabant (3). Ces travaux ont permis d'établir la différence d'activité physiologique des muscarines synthétique et naturelle et de mettre en doute l'identité de leur structure chimique.

Il nous a paru intéressant de rechercher l'action pharmacodynamiqne des amino-aldéhydes secondaires et tertiaires, ce qui nous a amené à réaliser la synthèse de certaines d'entre elles. Nous nous sommes limité aux amino-aldéhydes en C^3, dérivant de l'aldéhyde propionique par substitution d'une fonction amine primaire ou secondaire à l'un des atomes d'hydrogène du groupement terminal $-CH^3$. Nous les avons obtenues en partant de l'acétal propionique chloré dont nous avons indiqué les conditions de préparation dans un mémoire précédent (5).

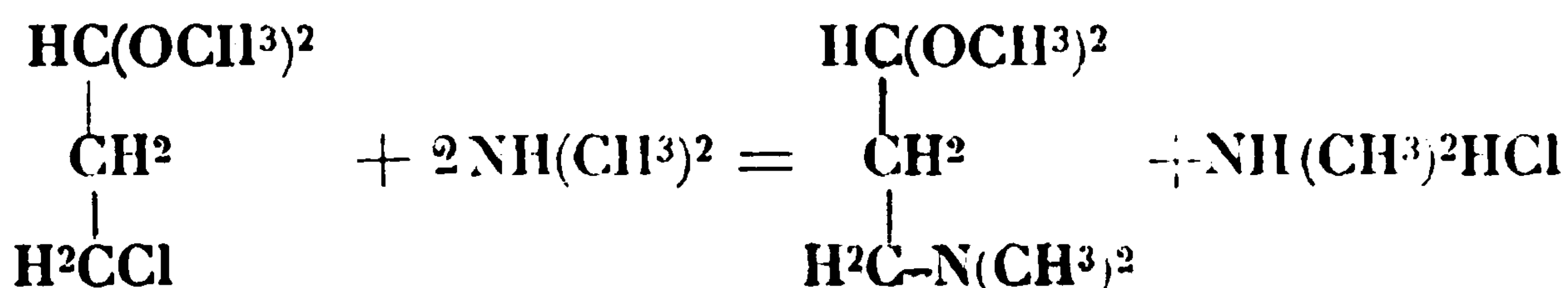
Les amines donnent par substitution avec ces acétals des amino-acétals que HCl concentré hydrolyse à froid et transforme en amino-aldéhydes correspondantes. Nous en donnons ci-dessous la préparation. Contrairement à ce qu'on aurait pu croire, ces corps ne sont pas toxiques et leur activité physiologique est quasi nulle. Nos expériences sur les grenouilles et mieux sur les chats ne permettent pas de leur reconnaître d'action muscarinique ou nicotinique.

I. *Amino-acétals.*

L'action des amines sur l'acétal propionique-γ-chloré est variable. Alors que les amines tertiaires, triméthylamine, etc., réagissent molécule à molécule pour donner par addition le chlorhydrate de l'amino-acétal correspondant, les amines primaires et secondaires, mono- et diméthylamine, mono- et diéthylamine, etc., se comportent autrement. Le composé d'addition qu'elles forment, est décomposé par l'excédent d'amine au fur et à mesure de sa formation. La réaction aboutit ainsi à l'amino-acétal à l'état de base libre et au chlorhydrate de l'amine que l'on a fait réagir. Elle exige deux molécules d'amine par molécule d'acétal. La réaction est identique à celle que W. Dulière (4) a observée en faisant réagir les mêmes

(1) Berlinerblau, *D. ch. G.*, 1884, t. 17, p. 1139.
(2) E. Fischer, *D. ch. G.*, 1893, t. 26, p. 464.
(3) Brabant, *Arch. In. de Pharm.*, vol. xxv; fasc. 3, 4, p. 295
(4) W. Dulière, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1926, t. 39, p. 658.
(5) Voet, *Bull. Soc. chim.* (4), 1927, t. 41, p. 1308.

amines sur les dérivés-γ-chlorés des oxydes d'alcoylpropyle. Elle peut s'écrire :



$$\begin{array}{l} HC(OCH^3)^2 \\ \vert \\ CH^2 \\ \vert \\ H^2CCl \end{array} + 2NH(CH^3)^2 = \begin{array}{l} HC(OCH^3)^2 \\ \vert \\ CH^2 \\ \vert \\ H^2C\text{-}N(CH^3)^2 \end{array} + NH(CH^3)^2HCl$$

Avec les amines primaires, on trouve encore à côté de l'amino-acétal comme produit principal, de petites quantités d'amino-diacétal comme produit secondaire.

Préparation. — On chauffe à 100° en tubes scellés les quantités calculées d'amine et d'acétal, en l'absence de solvant. La réaction peut s'effectuer aussi en présence de benzène mais avec des rendements moindres. La durée de chauffe est variable. Quelques heures suffisent avec les amines primaires, 3 à 4 jours sont nécessaires avec les amines secondaires. Après refroidissement le contenu du tube est formé d'un liquide où baignent de nombreux cristaux s'il s'agit d'une base secondaire et généralement de deux couches liquides s'il s'agit d'une base primaire. Dans ce dernier cas la couche inférieure d'aspect très huileux, finit par cristalliser, soit spontanément soit après addition d'éther. Les cristaux sont essorés et lavés plusieurs fois à l'éther bien anhydre. Ils sont constitués uniquement par le chlorhydrate de l'amine employée et leur pesée permet de calculer le rendement, généralement élevé, de l'opération. Le filtrat additionné de l'éther de lavage est alors soumis à la distillation fractionnée sous pression réduite. On peut par cette distillation fractionnée séparer les bases formées de l'acétal qui n'a pas réagi. On achève de purifier les amino-acétals basiques en les distillant à la pression ordinaire.

Propriétés. — Les amino-acétals sont des liquides légèrement huileux, incolores, à réaction fortement basique et à odeur d'amine. Ils sont stables et distillent sans décomposition à la pression ordinaire. Les bases secondaires sont solubles dans l'eau, les tertiaires sont insolubles. Toutes se dissolvent dans l'alcool et l'éther. Leurs chlorhydrates obtenus en faisant passer un courant de HCl sec et gazeux dans leur solution éthérée, se précipitent sous forme de cristaux blancs très hygroscopiques. Il faut éviter un excès d'acide qui transforme les cristaux en une huile lourde, incolore.

1. *Méthylamido-propionaldéhyde-diméthylacetal*



$CH^3\text{-}HN\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH(OCH^3)^2$.

La monométhylamine réagit très facilement sur le diméthyl-acétal-γ-chloré ; le rendement est de 80 0/0 environ après quelques heures. Les 5/6 du produit sont constitués par la base secondaire, le restant par la base tertiaire, l'amido-diacétal.

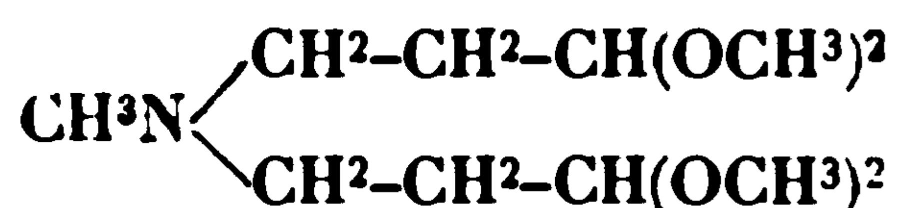
La base secondaire distille à 164°,5 à la pression de 760 mm.

Analyse. — 0gr,1567 de substance ont été neutralisés par 11cc,25 de 0,1 normal HCl. Théoriquement il aurait fallu 11cc,7.

Son chlorhydrate cristallise en paillettes hygroscopiques.

Analyse. — 0gr,1383 ont précipité 8cc,2 de $AgNO^3$ 0,1 *n*. — Calculé : Cl 0/0, 21,53. — Trouvé : 21,01. — 0gr,1483 ont neutralisé (Kjeldahl) 8cc,53 de 0,1 *n*.HCl. — Calculé : N 0/0, 8,26. — Trouvé : 8,7.

On obtient comme autre produit de la réaction de petites quantités de base tertiaire, la méthylimido-dipropionaldéhyd-tétraméthylacétal :



huile légèrement jaunâtre qui distille vers 130° sous pression de 20 mm. $D_{20} = 0{,}9759$.

Analyse. — 0gr,1641 de substance ont été neutralisés par 7cc,5 de 0,1 *n*.HCl. Théoriquement il en aurait fallu 7cc,0. — 0gr,3017 de substance ont neutralisé (Kjeldahl) 14cc,54 de 0,1 *n*.HCl. — Calculé : N 0/0, 5,95.— Trouvé : 6,74.

2. *Ethylamido-propionaldéhyde-diméthylacétal*



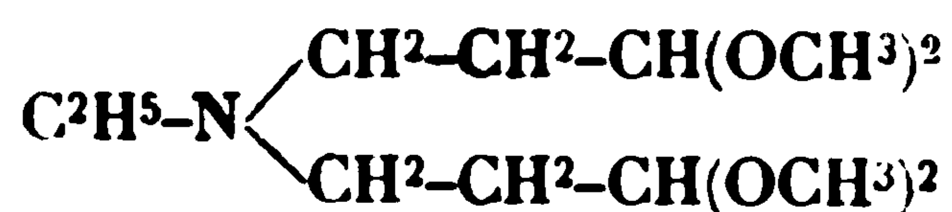
Liquide incolore qui distille sans décomposition à 177°,3 (corr.) à la pression de 760 mm. Les rendements sont les mêmes que dans la réaction précédente, les 7/8 du produit étant constitués par la base secondaire, le restant par la base tertiaire. La densité à 20° est de 0,9095.

Analyse. — 0gr,2281 de substance ont été neutralisés par 15cc,12 de 0,1 *n*.HCl. La quantité calculée est de 15cc,51.

Le chlorhydrate se présente sous forme de paillettes hygroscopiques.

Analyse. — 0gr,180 de substance ont précipité 9cc,6 de 0,1 *n*. $AgNO^3$.— Calculé : Cl 0/0, 18,80. — Trouvé : 18,34. — 0gr,2286 de produit ont neutralisé (Kjeldahl) 11cc,80 de 0,1 *n*.HCl. — Calculé : N 0/0, 7,62. — Trouvé : 7,20.

La réaction donne comme autre produit, l'éthylimido-dipropionaldéhyde-tétraméthylacétal :



huile légèrement colorée qui distille vers 133° à 20 mm. de pression. Sa densité à 20° est 0.9608.

Analyse. — 0gr,2762 de produit ont été neutralisés par 11cc,5 de 0,1 *n*. HCl. — Calculé : 11cc,10. — 0gr,2297 ont neutralisé (Kjeldahl) 8cc,9 de 0,1 *n* HCl. — Calculé : 5,62. — Trouvé : 5,42.

3. *Propylamido-propionaldéhyde-diméthylacétal*



$$C^3H^7\text{-}HN\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH(OCH^3)^2.$$

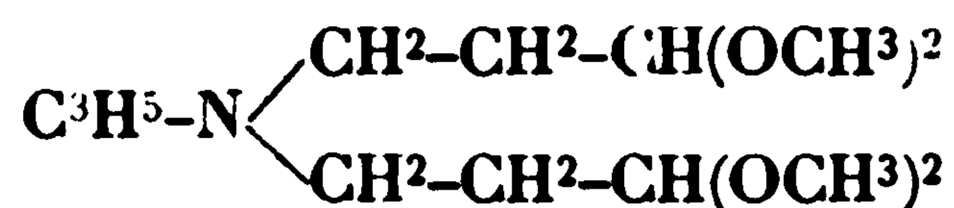
Liquide incolore, qui distille sans décomposition à 195°5, à la pression de 760 mm. Sa densité à 20° est de 0,9002. Les rendements de l'opération sont de 69 0/0. 6/7 des produits sont constitués par la base secondaire, le restant par la base tertiaire.

Analyse. — 0gr,1967 de substance ont été neutralisés par 12cc,05 de 0,1 *n*. HCl. La quantité calculée est de 12cc,21. — 0gr,200 de produit ont neutralisé (Kjeldahl) 11cc,89 de 0,1 *n*. HCl. — Calculé : N 0/0, 8,6. — Trouvé : 8,32.

Le chlorhydrate se présente sous forme cristalline blanche.

Analyse. — 0gr,1973 de substance ont précipité 9cc,85 de $AgNO^3$ 0,1 *n*. — Calculé : Cl 0/0, 17,97. — Trouvé : 17,73.

Cette réaction comme les précédentes donne de petites quantités d'une base tertiaire, le propylimido-dipropionaldéhyde-tétraméthyl-acétal :



$$C^3H^5\text{-}N\begin{cases}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH(OCH^3)^2\\CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH(OCH^3)^2\end{cases}$$

huile légèrement colorée, distillant vers 140° sous 20 mm. La densité à 20° est de 0,9483.

Analyse. — 0gr,2964 de substance ont été neutralisés par 11cc,65 de 0,1 *n*. HCl. Théoriquement il en aurait fallu 11cc,27. — 0gr,1756 ont neutralisé (Kjeldahl) 7cc,12. 0,1 *n*.HCl. — Calculé : N 0/0, 5,32. — Trouvé : 5,67.

4. *Diéthylamido-propionaldéhyde-diméthylacétal*



$$(C^2H^5)^2N\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH(OCH^3)^2.$$

Le rendement de l'opération atteint 95 0/0 après 100 heures de chauffe. Le produit est un liquide incolore fortement basique de densité à 20° = 0,8846, qui distille sans décomposition à 194°,2 à 760 mm. de pression.

Analyse. — 0gr,2264 de produit ont été neutralisés par 12cc,58 de 0,1 *n*. HCl, au lieu de 12cc,93 calculés. — 0gr,1593 de substance ont neutraliaé (Kjeldahl) 8cc,79 de 0,1 *n*. HCl. — Calculé : N 0/0, 8,00. — Trouvé : 7,72.

Le chlorhydrate est très hygroscopique et cristallise en fines aiguilles blanches soyeuses.

Analyse. — 0gr,1005 de produit ont exigé 4cc,73 de 0,1 *n*. $AgNO^3$. — Calculé : Cl 0/0, 16,7. — Trouvé : 16,7. — 0gr,2416 de produit ont neutralisé (Kjeldahl) 11cc,49 de 0,1 *n*. HCl. — Calculé : N 0/0. 6,61. — Trouvé : 6,65.

5. *Dipropylamido-propionaldéhyde-diméthylacétal*


$(C^3H^7)^2N\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH(OCH^3)^2$.

Le rendement a été de 82 0/0 après 85 heures. Le produit de la réaction est un liquide incolore, légèrement huileux, de $D_{20}=0,8715$, qui distille à 223°,4 à la pression de 760 mm. Il est presque insoluble dans l'eau.

Analyse. — 0gr,3184 ont été neutralisés par 15cc,31 de 0,1 *n*.HCl, contre 15cc,68 calculés. — 0gr,2712 de produit ont neutralisé (Kjeldahl) 13cc,77 de 0,1 *n*.HCl. — Calculé : N 0/0, 6,89. — Trouvé : 7,10.

Le chlorhydrate est très hygroscopique. Il se présente d'abord sous la forme d'une huile sirupeuse qui cristallise après quelques jours sous l'exsiccateur.

Analyse. — 0gr,1278 de produit ont exigé 5cc,55 de $AgNO^3$ 0,1 *n*. — Calculé : Cl 0/0, 14,8. — Trouvé : 15,4.

II. — *Amino-aldéhydes.*

Les amino-aldéhydes s'obtiennent, suivant la méthode indiquée par E. Fischer, en faisant agir HCl concentré sur les amino-acétals. Pour cela ces derniers ou leurs chlorhydrates sont dissous dans très peu d'eau et additionnés de 8 à 10 fois leur volume de HCl concentré. Aprés quelques heures de contact à la température du laboratoire, on évapore dans le vide au bain-marie sans dépasser 65°. L'évaporation est poussée aussi loin que possible. Le résidu encore fortement acide, est dissous dans l'eau. On titre l'acidité. Guidé par cette analyse on ajoute la quantité nécessaire de Ag^2O, fraîchement préparé, pour enlever l'HCl resté en solution. La neutralisation complète ou quasi complète de l'HCl est indispensable pour empêcher ultérieurement que l'acétal se reforme lors de l'addition d'alcool absolu. Il faut d'autre part avoir soin d'éviter un excès d'Ag^2O qui, en oxydant le produit, transformerait la fonction aldéhyde en fonction acide. On filtre AgCl. Le filtrat neutre ou très légèrement acide encore est évaporé à nouveau dans le vide jusqu'à siccité complète. Il reste au fond du ballon un résidu, mi-pâteux, mi-cristallin, qu'on traite par l'alcool absolu. La façon dont il se comporte est un peu différente suivant qu'on est parti d'amines primaires ou secondaires. Avec les premières, la partie pâteuse se dissout tandis que les cristaux restent insolubles. Ces derniers se laissent facilement essorer et laver à l'alcool absolu. Ils ne sont pas hygroscopiques. A l'analyse, ils donnent un pourcentage de Cl et de N qui correspond exactement à celui de l'amino-aldéhyde. Ils réagissest de même quoique lentement avec la semicarbazide pour donner une semicarbazone. On serait donc tenté, si l'on n'y prenait garde, de les considérer comme les produits normaux de la réaction. Mais contrairement à l'attente, ils ne réduisent pas la liqueur de Fehling et ne possèdent donc pas de groupement aldéhyde libre. L'autre partie du résidu se dissout dans l'alcool. L'addition d'éther à la solution alcoolique concentrée

y produit un trouble très prononcé qui se sépare à la longue en un liquide clair et en une masse visqueuse, brunâtre, fortement adhérente au fond du vase et qu'on peut aisément laver à l'éther. Ce produit, contrairement aux cristaux, est très hygroscopique. Mis sous exsiccateur, il durcit à la façon de la gomme arabique, devient cassant sans toutefois cristalliser. Il réduit la liqueur de Fehling et la solution ammoniacale d'Ag. Sa composition centésimale répond, comme celle de la partie cristalline, à l'amino-aldéhyde. Il réagit facilement avec la semicarbazide, pour donner une semicarbazone, identique quant au point de fusion et à la teneur en N, à celle obtenue avec les cristaux.

Il semble bien que la substance réductrice, non cristallisable, soluble dans l'alcool, correspond à l'amino-aldéhyde monomère tandis que la partie cristalline, non réductrice, insoluble dans l'alcool répond à une forme polymérisée. Cette conclusion cadre avec les faits observés par Wohl, sur lesquels nous reviendrons plus loin.

Avec les amines secondaires les choses se passent d'une façon analogue avec cette seule différence que le polymère est légèrement soluble dans l'alcool ce qui rend la séparation du monomère moins facile.

1. *Méthylamido-propionaldéhyde*



$CHO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}NH(CH^3)\text{-}HCl.$

Son chlorhydrate forme une masse pâteuse brunâtre hygroscopique, qui durcit et devient cassante sous exsiccateur. Il est soluble dans l'eau, l'alcool absolu, l'acide acétique glacial, insoluble dans l'éther.

Analyse. — 0gr,2210 de substance ont neutralisé (Kjeldahl) 17cc,48 de 0,1 *n*.HCl. — Calculé : N 0/0, 11,83. — Trouvé : 11,7.

Chauffé en solution acétique avec la semicarbazide, la substance donne de petits cristaux prismatiques de semicarbazone, insolubles à froid, légèrement solubles dans l'eau chaude, ce qui permet de les recristalliser. Ces cristaux fondent à 300° au bloc Maquenne. Ils répondent à la formule :



$CH^3COO\text{-}NH(CH^3)\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH\ NH\text{-}CO\text{-}NH : NH^2.$

Analyse. — 0gr,0761 de substance ont neutralisé (Kjeldahl) 15cc,20 de 0,1 *n*.HCl. — Calculé : N 0/0, 27,45. — Trouvé : 27,96.

A côté du produit pâteux, soluble dans l'alcool, on trouve des cristaux insolubles, facilement essorables et lavables. Ces cristaux ne réduisent pas la liqueur de Fehling et donnent avec la semicarbazide une semicarbazone cristallisée, identique à la précédente et fondant comme elle à 300° (bloc Maquenne). Ce produit insoluble dans l'alcool et l'éther n'est pas hygroscopique. Il correspond à la forme polymérisée.

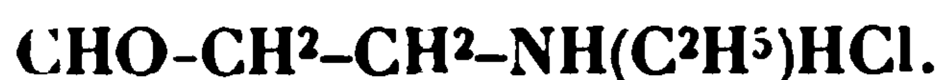
Analyse. — 0gr,0864 de substance ont précipité 7cc,00 de 0,1 N.$AgNO^3$.

— Calcule : C 0/0, 28,76. — Trouvé : 28,64. — 0gr,1203 de produit ont neutralisé (Kjeldhal) 10cc,10 de 0,1 *n*. HCl. Calculé : N 0/0, 11,83. — Trouvé : 11,75.

La semicarbazone répond à la formule : $C^7H^{16}N^4O^3$. Elle fond à 300°.

Analyse. — 0gr,0970 de substance ont neutralisé après Kjeldahl 18cc,70 de 0,1 *n*.HCl. Calculé : N 0/0, 27,45. — Trouvé : 27,00.

2. *Ethylamido-propionaldéhyde*



$CHO-CH^2-CH^2-NH(C^2H^5)HCl$.

Obtenu comme précédemment. Forme une masse pâteuse hygroscopique, soluble dans l'eau, dans l'alcool et l'acide acétique glacial; insoluble dans l'éther. Réduit la liqueur de Fchling.

Analyse. — 0gr,0799 de susbtance ont neutralisé après Kjeldahl 5cc,79 de HCl 0,1 *n*. Calculé : N 0/0, 10,18. — Trouvé : 10,14.

La semicarbazone qui cristallise en petits prismes, fond au bloc Maquenne à 301°5. Elle répond à la formule :



$C^8H^{18}N^4O^3$.

Analyse. — 0gr,0826 de produit ont neutralisé (Kjeldahl) 14cc,98 de HCl 0,1 *n*. — Calculé : N 0/0, 25,68. — Trouvé : 25,58.

Les cristaux non hygroscopiques qu'on trouve dans la préparation ne réduisent pas la liqueur de Fehling. Ils répondent cependant à la même formule moléculaire et donnent une semicarbazone identique à la précédente.

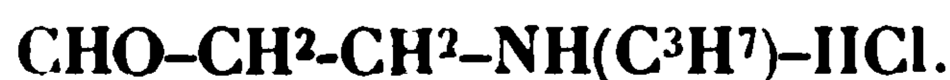
Analyse. — 0gr,1076 de substance ont précipité 7cc,8 de 0,1 *n*. $AgNO^3$. — Calculé : Cl 0/0, 25,81. — Trouvé : 25,73. — 0gr,1737 de produit ont neutralisé (Kjeldahl) 12cc,13 de HCl ol. *n*. — Calculé : N 0/0, 10,18. — Trouvé : 9,77.

La semicarbazone de formule $C^8H^{18}N^4O^3$ fond à 301°,5.

Analyse. — 0gr,0886 de substance ont neutralisé (Kjeldahl) 16cc,23 de HCl 0,1 *n*. — Calculé : N 0/0, 25,68. — Trouvé : 25,64.

La forme polymère cristalline, décrite ci-dessus, a été obtenue et décrite déjà par Wohl et Losanitsch (6) qui ont réussi à en libérer la base libre dont ils ont pu établir le poids moléculaire par cryoscopie. Ce poids moléculaire correspoud à la condensation de trois molécules. C'est donc bien un polymère. La forme monomère semble avoir échappé à Wohl et Losanitsch.

3. *Propylamido-propionaldéhyde*



$CHO-CH^2-CH^2-NH(C^3H^7)-HCl$.

Comme les précédents, se présente sous forme d'une masse pâteuse hygroscopique, sans tendance à la cristallisation. Soluble

(6) Wohl et Losanitsch, *D. ch. G.*, t,38. p. 4172.

dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther. Réduit la liqueur de Fehling.

Analyse. — 0gr,1620 de substance ont neutralisé (Kjeldahl) 10cc.92 de 0,1 *n*. HCl. — Calculé : N 0/0, 9,24. — Trouvé : 9,48.

La semicarbazone qui correspond à la formule $C^9H^{20}N^4O^3$, fond à 303°.

Analyse. — 0gr,0851 de substance ont neutralisé (Kjeldahl) 15cc.2 de 0,1 *n*. HCl. — Calculé : N 0/0, 24.13. — Trouvé : 25,06.

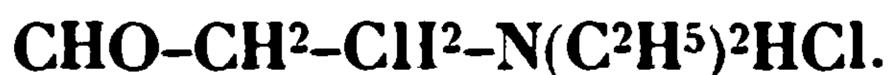
La partie cristalline, insoluble dans l'alcool, non hygroscopiqne, non réductrice correspond à la forme polymérisée.

Analyse. — 0gr,0720 de produit ont précipité 4cc,75 de 0,1 *n* $AgNO^3$. — 0gr,1027 de substance ont neutralisé (Kjeldahl) 6cc,84 de 0,1 *n*. HCl. — Calculé : Ci 0/0, 23,43. Trouvé : 23,41 ; calculé : N 0/0, 9,24 ; trouvé : 9,32.

La semicarbazone correspondante fond comme la précédente à 303°.

Analyse. 0gr,1466 de substance ont neutralisé (Kjeldahl) 25cc,27 de HCl 0,1 *n*. — Calculé : N 0/0, 24,13. — Trouvé : 24,13.

4. *Diéthylamido-propionaldéhyde*


$CHO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}N(C^2H^5)^2HCl.$

Se présente sous forme d'une masse pâteuse, hygroscopique, ayant une très légère tendance à la cristallisation, que l'on peut attribuer à des impuretés de polymère qui, comme nous l'avons dit plus haut, est légèrement soluble dans l'alcool. Soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther. Réduit la liqueur de Fehling. La séparation d'avec le polymère est beaucoup facilitée en prenant des solutions très concentrées.

Analyse. — 0gr,0900 de substance ont neutralisé (Kjeldahl) 5cc,37 de 0,1 *n*. HCl — Calculé : N 0/0, 8,45. — Trouvé : 8,33.

La semicarbazone de formule $C^{10}H^{22}N^4O^3$ fond à 309°,5 au bloc Maquenne.

Analyse. — 0gr,2280 de substance ont neutralisé (Kjeldahl) 38cc,15 de 0,1 *n*. HCl. — Calculé : N 0/0, 22.76. — Trouvé : 23,42.

La partie cristalline, très légèrement soluble dans l'alcool, non hygroscopique, ne reduit pas la liqueur de Fehling. Elle correspond à la forme polymérisée.

Analyse. — 0gr,1005 de produit ont neutralisé 6cc,1 de 0,1 *n*. $AgNO^3$. — Calculé : Cl 0/0. 21,45. — Trouvé : 21,53. — 0gr,0948 de substance ont neutralisé après Kjeldahl 5cc,98 de 0,1 *n*. HCl. — Calculé : N 0/0, 8,45.— Trouvé : 8,8.

La semicarbazone correspondante $C^{10}H^{22}N^4O^3$ fond à la même température que la précédente, soit 309°,5 (bloc Maquenne).

Analyse. — 0gr,0510 de substance ont neutralisé (Kjeldahl) 8cc,31 de 0,1 *n*. HCl. Calculé : N 0/0, 22.76. — Trouvé : 22,80.

Son sel d'or de formule $(HCO\text{-}CH^2\text{-}CH^2NH(C^2H^5)^2AuCl^4)^n$ se présente sous forme d'une masse brune pâteuse, ne contenant pas d'eau et se décomposant vers 100°.

Analyse. — 0gr,5766 de produit ont donné après incinération 0gr,2454 d'or. Perte en poids ; calculée 42,50 0/0. — Trouvé : 41,80

(Laboratoire de Chimie Physiologique de l'Université de Louvain, Pr F. Malengreau, directeur.)

N° 6. — Nouvelle méthode pour la préparation des styrolènes (avec un appendice sur la détection et l'identification de l'alcool phényléthylique primaire); par Sébastien SABETAY.

(24.11.1928.)

Les méthodes décrites qui permettent la préparation du styrolène (1) (et nous n'insistons que sur les procédés pratiques) peuvent être classées de la manière suivante : *a*) Décarboxylation de l'acide cinnamique, qu'on provoque par distillation à la pression ordinaire. C'est la méthode recommandée par Organic Syntheses (2) quoique le rendement ne soit que de 38-41 0/0. *b*) Traitement à la soude des acides halogéno-hydrocinnamiques, $C^6H^5CHBr.CH^2.COOH$ (3). *c*) Bromuration de l'éthylbenzène et enlèvement de l'halogène par traitement au Mg en solution éthérée (4) :



$$C^6H^5\text{-}C^2H^5 \rightarrow C^6H^5\text{-}CHBr\text{-}CH^2Br \rightarrow C^6H^5\text{-}CH{=}CH^2$$

d) Déshydrogénation pyrogénétique des carbures aromatiques, effectuée en faisant passer le carbure à travers un tube de fer chauffé vers 650° (5) :



$$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^3 \rightarrow H^2 + C^6H^5\text{-}CH{=}CH^2$$

e) Par action de l'acétylène sur le benzène en présence de $AlCl^3$, Rt 80 0/0 (6). *f*) Réduction de l'acétophénone avec le zinc amalgamé en présence d'une quantité de HCl qui n'est pas suffisante pour transformer l'acétophénone en éthylbenzène :



$$C^6H^5COCH^3 + H^2 \rightarrow C^6H^5\text{-}CH{=}CH^2 + H^2O$$

Le produit principal de la réaction est le styrolène (7). *g*) Déshy-

(1) Styrolène, C^8H^8=styrol=styrène=vinylbenzène=phényléthylène=cinnamène=éthénylbenzène. Sa présence a été constatée dans les produits naturels (les huiles de styrax) dans les produits de polymérisation et de dégradation thermique (goudrons de houille, gaz d'éclairage, produits de polymérisation de l'acétylène, etc.).

(2) 1928, p. 84-86.

(3) *Lieb. Ann.*, 1879, t. **195**, p. 131. — VANINO, 1921, t. **2**, p. 618.

(4) J. v. BRAUN et K. MOLDÆNKE, *D. ch. G.*, 1921, t. **54**, p. 618.

(5) Brevets de Nagatuck Chemical Company, cédés par J. Ostromislensky et M. Shepard, *Chem. Zentralbl.*, 1925, t. **2**, p. 1805; 1926, t. **1**, p. 495.

(6) R. VARET et J. VIENNE, *Bull. Soc. ch.* (2), 1887, t. **47**, p. 918.

(7) E. CLEMMENSEN, *D. ch. G.*, 1913, t. **46**, p. 1839.

dratation de l'alcool phényléthylique secondaire (méthylphénylcarbinol) qui s'opère le plus simplement par chauffage vers 110° avec $SO^4H^2 + 3H^2O$ (8). Le chlorure de l'alcool phényléthylique secondaire, chauffé en tube scellé avec la pyridine, donne aussi du styrolène (9). *h*) Par dédoublement d'aldéhydes complexes : l'aldéhyde cinnamique se détruit en contact du nickel peu actif à 380° d'après l'équation :



$$C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}COH \rightarrow CO + C^6H^5\text{-}CH{=}CH^2 \quad (10)$$

i) Par décomposition de l'éther $C^6H^5CH^2COOCH^2CH^2C^6H^5 \rightarrow C^6H^5CH = CH^2 + C^6H^5CH^2COOH$ (chauffage de 11 h. à 315-320°, R[t] 60 0/0) (11). *j*) Quand on traite le chlorure de β-phényléthyle $C^6H^5CH^2CH^2Cl$ par les sulfites de sodium, d'ammonium ou d'argent il y a dégagement de SO^2 et formation de styrolène (12). *k*) Déshydratation de l'alcool phényléthylique primaire par passage sur la « porosite » chauffée (13).

Divers auteurs qui ont étudié les amines extranucléaires ont remarqué la facilité extraordinaire avec laquelle les iodures quaternaires dérivant de l'alcool phényléthylique se décomposent en amines et styrolènes. Il suffit de citer les travaux de G. Robinson et R. Robinson (14) (décomposition du méthyliodure de la β-phényltriéthylamine par chauffage avec de l'alcali en styrolène et méthyldiéthylamine), A. F. Titley (15) (l'iodométhylate de la β-*p*-tolyléthylméthylamine perd facilement la triméthylamine en donnant du *p*-méthylstyrolène), M. Freund (16), R. Pschorr et C. Massaciu (17) (chauffage de l'iodométhylate de la diméthébénineméthyne $C^{14}H^6(OCH^3)^3.CH^2CH^2N(CH^3)^3I$ avec de la potasse, donne avec un R[t] de 70 0/0 le styrolène correspondant, le triméthoxyvinylphénanthrène $C^{14}H^6(OCH^3)^3CH{=}CH^2$ et la triméthylamine), R. Pschorr et H. Einbeck (18) (l'iodométhylate de l'*o*-méthoxyphényléthylamine chauffé en tube scellé avec l'alcoolate de Na se décompose en orthométhoxystyrolène et triméthylamine). I. v. Braun (19), qui releva aussi cette formation des styrolènes à partir des bases phényléthy-

(8) J. B. Senderens, *C. R.*, 1926, t. **182**, p. 612. On peut utiliser aussi, comme le font certains auteurs, le pyrosulfate, l'acide phosphorique sirupeux, les acides sulfoniques, etc.

(9) A. Klages et R. Keil, *D. ch. G.*, 1903, t. **36**, p. 1632.

(10) A. Mailhe, *Bull. Soc. ch.* (4), 1926, t. **39**, p. 922. Voir aussi : E. Peytral, *Bull. Soc. ch.* (4), 1926, t. **39**, p. 214-216.

(11) H. Hilbert et C. P. Burt, *J. Amer. ch. Soc.*, t. **47**, p. 2240-2243.

(12) P. W. Chitterbuck et J. B. Cohen, *J. chem. Soc.*, 1923, t. **123**, p. 2509.

(13) E. Fourneau et J. Puyal, *Bull Soc. ch.* (4), 1922, t. **31**, p. 424 et *Ann. Fisica y Quim.*, 1922, p. 394. Cette méthode est la plus pratique de toutes, tant à cause des bons rendements qu'elle donne que de la simplicité de son exécution. La « porosite » est un granulé de terre d'infusoires et d'argile.

(14) *J. chem. Soc.*, t. **123**, p. 532-543.

(15) *J. chem. Soc.*, 1926, p. 508-519.

(16) *D. ch. G.*, 1899, t. **32**, p. 168.

(17) *D. ch. G.*, 1904, t. **37**, p. 2784.

(18) *D. ch. G.*, 1905, t. **38**, p. 2067

(19) *Lieb. Ann.*, 1911, t. **382**, p. 45 et 1924, t. **436**, p. 269.

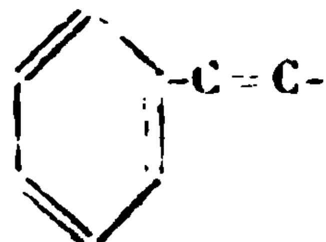
liques, trouva que l'hydroxyde de phényléthyltriméthylammonium $C^6H^5CH^2CH^2N(CH^3)^3OH$ chauffé à feu nu se décompose eu styrolène (Rt presque 100 0/0) et triméthylamine, décomposition qui n'a pas été remarquée avec aucun autre hydroxyde d'ammonium. « La cause de cette propriété exceptionnelle de la base phényléthylique réside dans la tendance de formation d'une double liaison contiguë au noyau benzénique (20). »

Bien qu'il soit *à priori* peu probable qu'un alcool primaire puisse se déshydrater quantitativement par simple chauffage avec de la potasse, nous avons observé que l'alcool phényléthylique primaire distillé à la pression ordinaire sur du KOH anhydre se déshydrate quantitativement en se transformant en styrolène (21) caractérisé par ses Eb, *n*, D, son dibromure et sa tendance à la polymérisation. Cette méthode de préparation du styrolène présente certains avantages sur les autres méthodes, le prix de gros de l'alcool β-phényléthylique étant inférieur à 100 fr. le kilo. Le fait que d'autres alcools apparentés (alc. *p*-méthyl-phényléthylique, alc. α-naphtyléthylique, etc.), se déshydratent avec la même facilité, montre qu'on est en présence d'une méthode générale. Cette tendance à la formation d'une double liaison contiguë au noyau benzénique (22) (due probablement à l'influence du radical phényle qui augmente la mobilité du H. contigu, $C^6H^5.CH^2\ CH^2OH$) est donc un phénomène caractéristique à la série phényléthylique. En effet, l'alcool phénylpropylique primaire $C^6H^5CH^2CH^2CH^2OH$ distillé sur du KOH ne se déshydrate pas. De même le phényléthylcarbinol $C^6H^5.CHOH.C^2H^5$. (Les faibles quantités de propénylbenzène qu'on obtient ne comptent pas, parce qu'elles peuvent provenir de la simple distillation du carbinol (23).)

(20) V. BRAUN, *Lieb. Ann.*, 1924, t. 436, p. 264.

(21) L'alcool phényléthylique secondaire $C^6H^5CHOH.CH^3$ distillé sur la potasse, se décompose partiellement, mais sans formation de styrolène. Ce fait est digne d'être remarqué, car il n'y a pas beaucoup d'exemples connus où un alcool primaire se déshydrate plus facilement que l'alcool secondaire correspondant. L'acétate de phénylméthylcarbinol (le gardénia synthétique) distillé sur la potasse ne donne que des traces de corps non saturés et aucun palier correspondant au styrolène.

(22) Nous rappelons à cette occasion que le système conjugué



se rencontre souvent dans la série aromatique, car la double liaison des dérivés allyliques a tendance de se déplacer sous l'influence des alcalis à chaud en donnant des dérivés propényliques (estragol ⟶ anéthol, eugénol ⟶ isoeugénol, safrol ⟶ isosafrol, élémicine ⟶ isoélémicine, apiol ⟶ isoapiol, etc.).

(23) On pourra également recourir à cette méthode quand on voudra séparer des mélanges contenant de l'alcool phényléthylique, dont les constituants passent en même temps à la distillation. On n'aura qu'à transformer l'alcool phényléthylique en styrolène, lequel passant beaucoup plus bas, permettra l'élimination quantitative de l'alcool phényléthylique. Bien entendu le traitement à la potasse ne conviendra

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Styrolène. — On mélange une mol. d'alcool phényléthylique primaire avec 1-1,5 mol. (24) de potasse à l'alcool pulvérisée grossièrement. Le tout s'échauffe notablement. On continue à chauffer (25) jusqu'à ce que des petites bulles commencent à se former et que la séparation en deux couches soit nette. En continuant à distiller jusqu'à ce que la couche supérieure disparaisse, le styrolène passe entre 140-160°. On décante, on sèche avec du $CaCl^2$ pulvérisé et puis on laisse quelque temps en contact avec du Na métallique. Rendement presque quantitatif. On redistille en ajoutant un peu d'hydroquinone. Le styrolène passe à 52-53° sous 28 mm. (26) ou à 143° à la pression ordinaire. (On sait que le styrolène distillé à la pression ordinaire se polymérise facilement; on peut empêcher au moins partiellement la polymérisation en ajoutant un peu d'hydroquinone ou de quinone (27). En général il est préférable de distiller le styrolène sous pression réduite).

Constantes d'un styrolène distillé sur du sodium :

$n_D^{23} = 1{,}5440$ $d^{23} = 0{,}9038$. R_m trouvée, 36,26; calculé pour $C^8H^8\overline{|4} = 35{,}07$, par conséquent, $E\Sigma_D = 1{,}25$ (28).

Liquide réfringent, qui décolore le brome chloroformique et qui possède une odeur caractéristique (29). Exposé à la lumière solaire il se transforme (surtout en l'absence d'antioxydants) en une masse vitreuse qui durcit à la longue. Il est donc recommandable de conserver le styrolène dans des bouteilles jaunes à l'abri de la lumière et en présence d'un antioxydant (hydroquinone par exemple).

Le *dibromure*, préparé avec du brome en solution éthérée, fond après cristallisation dans l'alcool à 80 0/0 à 72° (tube effilé) (30).

p-Méthyl-styrolène. — La déshydratation de l'alcool β.*p*-tolyléthy-

pas dans tous les cas, mais d'après nos observations beaucoup d'alcools même secondaires et tertiaires supportent bien une distillation sur la potasse.

(24) La quantité de potasse peut être abaissée à une demi-molécule pour 1 mol. d'alcool phényléthylique et peut être même au-dessous.

(25) Pour les opérations répétées il est recommandable d'employer des ballons en cuivre, la potasse fondue attaquant le verre ou le pyrex.

(26) Les indications de « Organic Syntheses » ($Eb_{40} = 44$-46°, $Eb_{80} = 60$-63°) sont erronées. On trouve dans la littérature pour le point d'ébullition du styrolène dans le vide : $Eb_{15} = 41°$ (Auwers), $Eb_{17} = 43°$ (Biltz), etc.

(27) D'après le brevet de Nagatuck Chemical Soc., *Chem. Zentr.*, 1926, t. 1, p. 233, une addition de 1-25 0/0 de quinone, trinitrobenzène, trinitrotoluène, empêche jusqu'à la température de 170° la polymérisation du styrolène.

(28) K. v. AUWERS, *Lieb. Ann.*, 1916, t. **413**, p. 282, a trouvé pour $\Sigma_D = 1{,}10$.

(29) A. MAILHE, *Loc. cit.* (10) qui décrit le styrolène comme possédant une odeur de gaz d'éclairage, se demande si celle-ci n'est pas due à la teneur en styrolène.

(30) ZINCKE, *Lieb. Ann.* 1883, t. **216**, p. 288.

lique (préparé d'après Grignard à partir du magnésien du *p*-bromotoluène et de la monochlorhydrine du glycol) s'opère de la même façon que celle de l'alcool β-phényléthylique. Eb. = 170-173°. On le caractérise au moyen du *dibromure* qu'on fait cristalliser dans l'alcool à 80 0/0. F. 45°.

La déshydratation d'autres alcools homologues de l'alcool β-phényléthylique et de l'alcool naphtyléthylique est en cours.

Détection et identification de l'alcool phényléthylique primaire. — Pour identifier l'alcool β-phényléthylique on se sert avec profit de ses dérivés cristallisés, tels que la phényluréthane, la diphényluréthane, l'éther phtalique acide, l'éther monobenzylphtalique, etc. Parfois quand il est mélangé avec d'autres éthers, on l'isole d'abord au moyen de sa combinaison chlorocalcique, à moins que d'autres alcools donnant aussi des combinaisons chlorocalciques ne soient présents. Il peut arriver quelquefois qu'on soit en présence de mélanges contenant l'alcool β-phényléthylique d'une part, le géranioi, le rhodinol, l'alcool phénylpropylique, etc., d'autre part, mélanges difficiles à séparer par simple distillation. Dans ces cas l'identification de l'alcool phényléthylique est non seulement plus difficile. mais aussi plus fastidieuse. Or ce problème se pose très souvent dans la pratique de la parfumerie où on a à analyser des mélanges contenant l'alcool phényléthylique ou des huiles essentielles, telle que l'huile de rose, etc. De toute façon la réaction que nous avons décrite ci-dessus (déshydratation sélective de l'alcool β-phényléthylique au moyen de la potasse anhydre) peut servir, sans avoir la prétention d'être très sensible, pour l'identification de l'alcool β-phényléthylique. Il suffit de distiller le mélange d'alcools sur de la potasse anhydre et recueillir les premiers centimètres cubes du distillat. En cas de présence de l'alcool β-phényléthylique on isole ainsi du styrolène, qu'on identifie par son odeur caractéristique et par son dérivé dibromé qui cristallise avec la plus grande facilité dans l'alcool à 80 0/0. Quoique le rhodinol, le géraniol, etc , donnent aussi des dérivés bromés ils ne gênent pas, s'ils ne sont pas en excès, parce que dans les conditions où nous nous plaçons, il n'y a que le dibromostyrolène qui soit solide. Cette méthode d'identification de l'alcool β-phényléthylique peut rendre des services appréciables, quoiqu'elle ne soit sans doute pas d'une application absolument générale. Elle s'applique à des cas spéciaux et si on prend garde d'exécuter des essais à blancs, la méthode est satisfaisante d'autant plus que les homologues de l'alcool β-phényléthylique, qui peuvent donner aussi des styrolènes, ne sont presque pas employés en parfumerie.

D'après la quantité de dibromure on peut aussi se faire une idée approximative du pourcentage en alcool phényléthylique contenue dans le mélange. Les quantités minima qu'on peut déceler avec cette méthode varient avec les cas (31).

Exemples :

1° Mélange synthétique de 25 gr. d'alcool phénylpropylique + 1 gr.

(31) La mise au point de cette méthode sera faite au Laboratoire de Recherches de la Parfumerie Houbigant.

d'alcool β-phényléthylique. On ajoute 8 gr. de KOH à l'alcool grossièrement pulvérisé et on distille lentement à la pression ordinaire jusqu'à ce que le thermomètre monte à 160°. On reprend le distillat à l'éther et on ajoute du brome liquide ou en solution éthérée, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de décoloration. (Cette opération doit se faire de préférence à la lumière solaire.) Après avoir chassé l'éther sur le B.-M. il reste un résidu qui, par refroidissement, devient solide. Ou fait cristalliser 2 fois dans l'alcool à 80 0/0, F. 72°. Mélangé avec le dibromostyrolène il ue donne pas de dépression du point de fusion.

L'alcool phénylpropylique pur distillé sur du KOH fournit un distillat qui décolore à peine le brome chloroformique. Le distillat ne donne pas de dérivé bromé. Il possède le même point d'ébullitiou que l'alcool de départ;

2° Mélange synthétique de 1 gr. de rhodinol + 1 gr. de styrolène. On fait le dérivé bromé à la lumière solaire et on fait cristalliser dans l'alcool à 80 0/0. Après 2 cristallisations on obtient exclusivement du dibromostyrolène, F. 72°, épreuve du mélange F. 72°;

3° On distille du géraniol sur KOH pulvérisée et on fait le dérivé bromé dans l'éther. On obtient une huile non cristallisable. On fait le dérivé bromé du géraniol pur dans l'éther comme solvant. En chassant l'éther sur le B.-M. on obtient un résidu vert foncé. Cristallisé dans l'alcool à 80 0/0 il se sépare sous forme huileuse. On décrit pourtant dans la littérature un tétrabromure fondant à 70-71° (32);

4° On distille lentement 5 gr. d'essence de rose d'Auatolie sur quelques grammes de KOH et on arrête l'opération quand le thermomètre monte à 160°. Le distillat sent le styrolène quoiqu'il contienne aussi un peu de géraniol, etc. On fait le dérivé dibromé qu'on recristallise plusieurs fois dans l'alcool à 80 0/0, F. 70-71°. Epreuve du mélange avec le dibromostyrolène, F. 70-71;

5° Mélange synthétique de 15 gr. de géraniol + 3 gr. d'alcool β-phényléthylique. On distille lentement sur la potasse, jusqu'à 160°, etc. Après 2 cristallisations dans l'alcool à 80 0/0 on isole exclusivement du dibromostyrolène, F. 72°. Epreuve du mélange F. 72°;

6° On distille le phényléthylcarbiuol, $C^6H^5CHOH.C^2H^5$ sur du KOH; il ne se déshydrate pas.

Il est impossible de prévoir tous les cas où l'on peut avoir à déceler l'alcool phényléthylique primaire, mais nous croyons que cette méthode peut rendre de nombreux services daus ce but, en particulier dans l'étude de la constitution de certaines huiles essentielles.

Résumé.

Par distillation de l'alcool β-phényléthylique sur la potasse on obtient avec un rendement presque quantitatif du styrolène. Le fait que d'autres alcools apparentés (alcool β.*p*-méthylphényléthylique, etc.) se déshydratent avec la même facilité en donnant les

(32) H. v. SODEN et W. TREFF, *D. ch. G.*, 1906, t. 39, p. 913.

styrolènes correspondants, montre qu'on est en présence d'une méthode générale.

La réaction décrite est caractéristique du group^t—C^6H^4 CH^2CH^2OH. On pourrait l'expliquer par la facilité avec laquelle se forme une double liaison contiguë au noyau benzénique, par suite de l'influence du radical phényle sur la mobilité de l'atome H voisin.

La déshydratation sélective de l'alcool phényléthylique au moyen de la potasse peut servir pour l'identification de cet alcool, le styrolène résultant pouvant être à son tour identifié à l'état de dibromure.

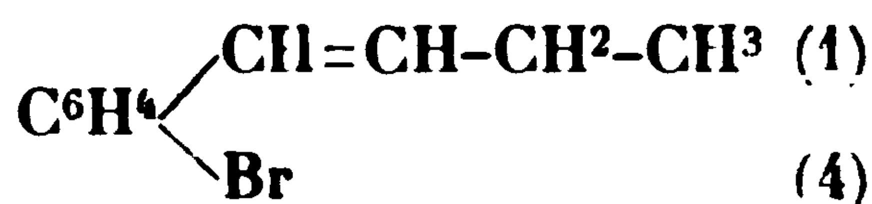
(Laboratoire de Recherches de la Parfumerie Houbigant, Puteaux (Seine).

N° 7. — Sur quelques dérivés éthyléniques para-bromés du benzène et leurs combinaisons organo-magnésiennes. (1re partie); par M. Raymond QUELET.

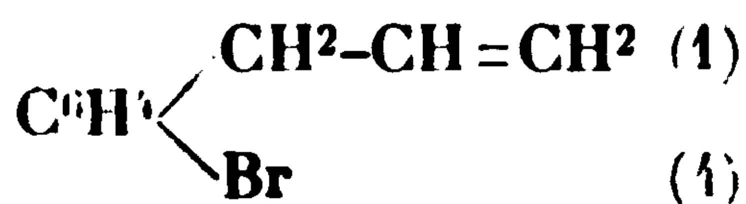
(28.9.1928.)

Dans le but d'étudier leur action sur le magnésium, j'ai préparé quelques dérivés éthyléniques para-bromés du benzène à chaîne latérale éthylénique.

Deux de ces dérivés, le para-bromostyrolène et le para-bromopropénylbenzène, avaient été obtenus par K. Ziegler et P. Tiemann (1), en déshydrataut sur du bisulfate de sodium les alcools secondaires correspondants : para bromo-phényl-méthyl-carbinol et para-bromo-phényl-éthylcarbinol. Par analogie, et en utilisant la réaction classique des organo-magnésiens sur les aldéhydes, j'ai préparé le para-bromophényl-propylcarbinol qui, par déshydratation, m'a fourni le para-bromo-Δ_1-buténylbenzène ;



En condensant le bromure d'allyle avec le magnésien du paradibromobenzène, j'ai obtenu le para-bromo-allylbenzène :

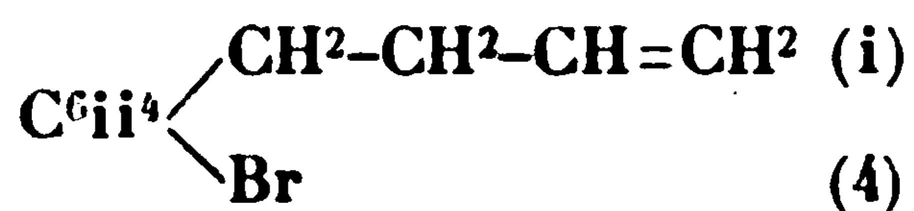


Puis après avoir mis au point un mode de préparation pratique du chlorure de para-bromobenzylc, j'ai pu, par l'intermédiaire de son dérivé organo-magnésien :



et en utilisant la réaction précédente, aboutir à la synthèse du para-bromo-Δ_3-buténylbenzène :

(1) K. Ziegler et P. Tiemann, *D. ch. G.*, 1922, t. 55, p. 3414.

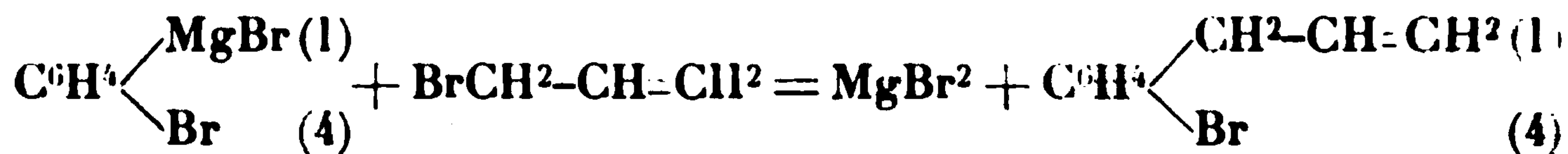


Excepté le para-bromostyrolène, ces carbures éthyléniques para-bromés réagissent sur le magnésium, en présence d'éther anhydre, et donnent comme produits principaux des dérivés organo-magnésiens normaux, qui se prêtent à toutes les synthèses réalisables avec une solution de Grignard ordinaire.

Je diviserai l'exposé de mes recherches en deux parties : après avoir décrit la préparation des cinq dérivés éthyléniques mentionnés ci-dessus, je les étudierai au point de vue de leur action sur le magnésium et j'indiquerai les quelques synthèses nouvelles effectuées à l'aide des bromures de para-allylphényl-magnésium et de para-propényl-phénylmagnésium.

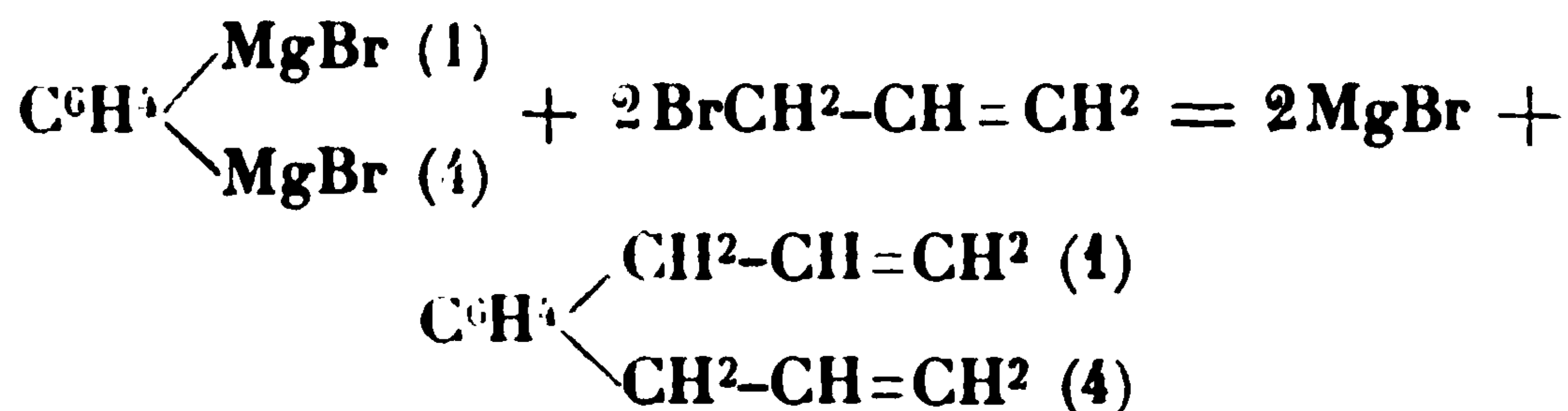
I. — Préparation du para-bromo-allylbenzène.

Le para-bromo-allylbenzène s'obtient en employant la méthode classique de préparation des dérivés allylés (action du bromure d'allyle sur un magnésien), à partir du bromure de para-bromo-phénylmagnésium :



A priori, l'opération en elle-même est des plus simples, et on peut s'attendre à obtenir, après une simple rectification, le produit pur cherché. Mais en réalité les choses se compliquent du fait que l'on a affaire ici à un magnésien d'un type un peu spécial ; le para-dibromobenzène, par la façon dont il se comporte vis-à-vis du magnésium, ne permet pas, en effet, d'obtenir directement par la méthode ci-dessus indiquée le para-bromo-allylbenzène pur.

J'ai montré (2) que si l'on opère la préparation du bromure de para-bromophénylmagnésium en ne mettant que la quantité de métal nécessaire à la formation théorique d'un monomagnésien, il reste toujours, en fin de réaction, une proportion importante de dibromobenzène inaltéré, et que, si l'on cherche à faire entrer en combinaison la totalité du bromure, en employant un excès de magnésium et en prolongeant le contact, on obtient un dimagnésien avec un rendement appréciable. Ces faits ont ici une importance capitale : dans le premier cas on obtient du para-bromo-allylbenzène souillé de dibromobenzène, dans le deuxième cas, en plus des traces de dibromobenzène qui restent encore, le produit contient du di-allylbenzène provenant de la réaction :



(2) R. Quelet, *Bull. Soc. Chim.*, 1927, t. 41, p. 933.

et tous les essais de séparation de ces trois produits par distillation fractionnée ne donnent aucun résultat, car les points d'ébullition ne diffèrent que de quelques degrés.

Pour obtenir le para-bromo-allylbenzène pur, il est donc indispensable de faire subir au produit de la réaction un traitement permettant de le débarrasser du para-dibromobenzène et des traces de di-allylbenzène qui peuvent l'accompagner. Je suis arrivé au résultat cherché en fixant d'abord deux atomes de brome sur la double liaison de la chaîne allylée, puis en déshalogénant partiellement, par la poudre de zinc en milieu acétique, le dérivé bromé facile à isoler par distillation sous pression réduite.

Condensation du bromure d'allyle avec le magnésien du para-dibromobenzène.

Le bromure d'allyle employé a été préparé à partir d'alcool allylique obtenu en traitant la glycérine par l'acide formique.

Bourguel (3) indique qu'à partir de 30 kg. de glycérine et 30 kg. d'acide formique on obtient un peu plus de 9 kg. d'alcool allylique à 80 0/0; j'ai amélioré un peu ce rendement en opérant en présence d'une quantité plus grande d'acide formique.

400 gr. d'acide formique sont chauffés à l'ébullition à reflux pendant 4 heures, en présence de 300 gr. de glycérine; on distille ensuite doucement, et lorsque la température du mélange dépasse 200° le formiate se décompose en libérant l'alcool allylique. Ce dernier, séparé de l'acide formique et de l'eau qui l'accompagnent, par addition de carbonate de potassium, est purifié par distillation sur de la soude solide. On obtient ainsi, pour une opération bien conduite, 140 à 150 gr. d'alcool allylique titrant plus de 80 0/0.

MM. Cofey et Ward (4) décrivent une méthode de préparation leur fournissant l'alcool allylique avec un rendement presque quantitatif par rapport à la glycérine mise en œuvre. Elle consiste à chauffer un mélange de 250 gr. de glycérine et de 500 gr. d'acide oxalique, d'abord une heure vers 60° dans le vide, puis à distiller à la pression ordinaire le produit formé.

J'ai repris cette méthode et j'ai constaté qu'elle ne donnait des résultats satisfaisants qu'à la condition d'employer de l'acide oxalique pur. S'il en est autrement, les rendements sont dérisoires; on peut y remédier dans une certaine mesure en ajoutant au mélange une quantité suffisante de chlorure d'ammonium, mais, partant de 300 gr. de glycérine, je n'ai jamais pu obtenir plus de 110 gr. d'alcool allylique à 80 0/0. De plus, la combinaison résultant de l'éthérification de la glycérine par chauffage dans le vide, foisonne énormément lorsqu'on la chauffe à 200°, et la distillation, surtout au début, est très difficile à conduire.

L'acide formique n'étant pas d'un prix de revient plus élevé que celui de l'acide oxalique, la méthode décrite en premier lieu est donc, à tous les points de vue, la plus avantageuse.

(3) Bourguel, *Ann. de Chim.*, 1925, t. 3, p. 376.
(4) Cofey et Ward, *Chem. Soc.*, 1921, t. 119, p. 1301.

La condensation du bromure d'allyle avec le magnésien du para-dibromobenzène s'effectue de la façon suivante : au complexe obtenu suivant le mode opératoire habituel, à partir d'une molécule de dibromobenzène et de 27 gr. de magnésium, on ajoute, goutte à goutte, en agitant, 130 gr. de bromure d'allyle dissous dans deux fois son volume d'éther anhydre. Lorsque l'addition du bromure d'allyle est terminée, on chauffe au bain-marie pendant une demi-heure.

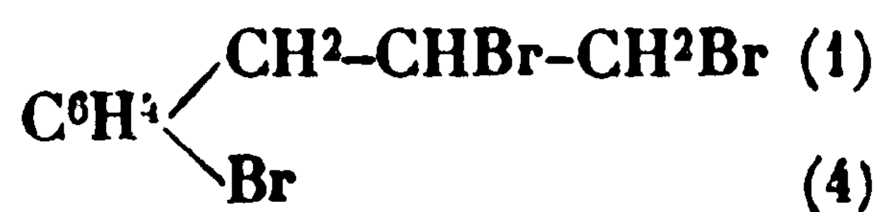
Après décomposition par l'eau, on chasse l'éther par distillation, puis on sépare le para-bromo-allylbenzène des produits qui l'accompagnent par entraînement à la vapeur d'eau.

Le liquide obtenu, décanté et séché sur du chlorure de calcium, est ensuite fractionné sous pression réduite à l'aide d'une colonne Vigreux. On recueille d'abord des traces de bromobenzène provenant du magnésien ayant échappé à la réaction, puis la presque totalité du produit passe de 95 à 100° sous 12 mm. Celui-ci, par une deuxième distillation, fournit 128 à 130 gr. d'un liquide très mobile, à odeur agréable, bouillant à 95-96° sous 12 mm.

Ce produit, bien qu'il possède une température de distillation constante, n'est pas du para-bromo-allylbenzène pur : il contient une certaine quantité de dibromobenzène et des traces de para-diallylbenzène.

Les proportions relatives de ces deux impuretés dépendent d'ailleurs de la façon dont on a effectué la préparation du complexe organo-magnésien. Dans le cas où le dérivé magnésien a été préparé suivant le mode opératoire habituel, en ne maintenant l'ébullition de l'éther que pendant une demi-heure à trois quarts d'heure après l'introduction totale du dérivé bromé, on obtient un produit qui peut contenir de 2 à 5 0/0 de brome de plus que ne l'exige la formule du para-bromo-allylbenzène. Si l'on effectue la condensation du bromure d'allyle sur une solution organo-magnésienne obtenue après chauffage prolongé du bromure en présence d'un excès de magnésium, le liquide obtenu peut contenir jusqu'à 10 0/0 de para-diallylbenzène.

β.γ-Dibromopropyl-para-bromobenzène



Dans un ballon, muni d'un agitateur mécanique et placé dans un mélange réfrigérant, on introduit 110 gr. d'allylbenzène parabromé puis on ajoute, goutte à goutte, 30 cc. de brome ; on abandonne à la lumière pendant un quart d'heure, puis on distille, sans délai, sous pression réduite.

Il passe d'abord, au voisinage de 100° sous 12 mm., des traces de para-bromo-allylbenzène et une petite quantité de dibromobenzène qui existait dans le produit initial, puis le termomètre monte rapidement et le tribromure distille de 175 à 185° sous 12 mm. La distillation est accompagnée d'une décomposition partielle avec

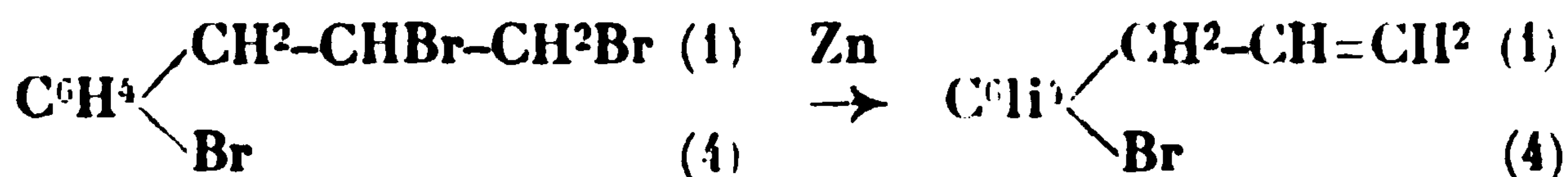
perte de HBr, et on obtient un résidu indistillable relativement grand. Cette décomposition est réduite à son minimum lorsqu'on opère la bromnration sans solvant, et qu'on distille immédiatement le produit obtenu. Le rendement dans ces conditions atteint 60 0/0. Sur la fraction bouillant à 178-180° sous 11 mm. on trouve :

Analyse. — 1° Matière, 0gr,2855; AgBr, 0gr,448; 2° matière, 0gr,2376; CO^2, 0,2643; H^2O, 0,0543. — Trouvé : Br 0/0, 66,78; C 0/0, 30,34; H 0/0, 2,54. — Calculé pour $C^9H^9Br^3$: Br 0/0, 67,21; C 0/0, 30,26; H 0/0, 2,52.

Liquide incolore, noircissant avec le temps, ce dérivé bromé présente les constantes suivantes :

$d_4^{17} = 1,950$; $n_D^{17} = 1,622$; R_m trouvé, 64,45; calculé pour $C^9H^9Br^3$ avec trois doubles liaisons, 63,46.

Passage du β.γ-dibromopropyl-para-bromobenzène au para-bromo-allylbenzène



Dans un ballon de 500 cc., sur lequel est monté un réfrigérant à reflux, on introduit 25 gr. de zinc en poudre et 200 cc. d'acide acétique cristallisable; on ajoute ensuite, par portions, 120 gr. de β.γ-dibromopropyl-para-bromobenzène.

La réaction est assez vive au début et elle se traduit par un échauffement de la masse, qui peut être suffisant pour maintenir pendant quelques minutes l'acide acétique en ébullition. Pour la rendre totale on chauffe à reflux au bain de sable pendant 8 heures.

Le contenu du ballon est filtré, puis versé dans 500 cc. d'eau. La couche huileuse qui, après repos, s'est déposée au fond du récipient, est isolée par décantation, lavée, séchée sur du chlorure de calcium, et fractionnée sous pression réduite.

La plus grande partie du liquide passe de 95 à 100° sous 12 mm. et une rectification permet d'obtenir le para-bromo-allylbenzène pur avec un rendement de 60 0/0.

Liquide incolore, très mobile, bouillant à 96° sous 12 mm. et à 222-223° à la pression de 730 mm., le para-bromo-allylbenzène est doué d'une odeur anisée assez agréable.

Analyse. — 1° Matière, 0gr,1945; AgBr, 0gr,185: 2° matière, 0gr,1985; CO^2, 0,3992; H^2O, 0.0823. — Trouvé : Br 0/0, 40,48; C 0/0, 54,85; H 0/0, 4,60. — Calculé pour C^9H^9Br : Br 0/0, 40,59; C 0/0, 54,83; H 0/0, 4,57.

On a en outre :

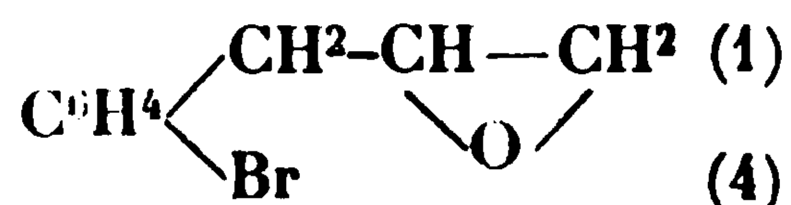
$$d_4^{15} = 1,324 \; ; \; n_D^{15} = 1,559 \; ; \quad \frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = 48,03$$

calculé pour C^9H^9Br avec 4 doubles liaisons : $R_m = 47,46$.

Traité par la potasse en solution alcoolique, le para-bromo-allylbenzène s'isomérise partiellement en fournissant du para-

bromo-propénylbenzène. Au sein de l'alcool ordinaire, la transformation est lente; c'est ainsi qu'après une ébullition de 24 heures, la proportion de para-bromo-allylbenzène transformé ne dépasse pas 40 0/0. En opérant à plus haute température, dans l'alcool amylique par exemple, la transposition s'effectue aisément; après 6 heures de chauffage, on isole le para-bromo-propénylbenzène avec un rendement de 75 0/0. Le produit obtenu, identique à celui qui dérive, par déshydratation, du para-bromophényl-éthylcarbinol, fond à 35° et bout à 110° sous 12 mm.

Soumis à l'action d'une solution chloroformique d'hydroperoxyde de benzoyle, l'allylbenzène para-bromé fournit l'oxyde d'éthylène correspondant :



Celui-ci se présente sous forme d'un liquide visqueux, incolore, à odeur fruitée, bouillant à 132° sous 10 mm.

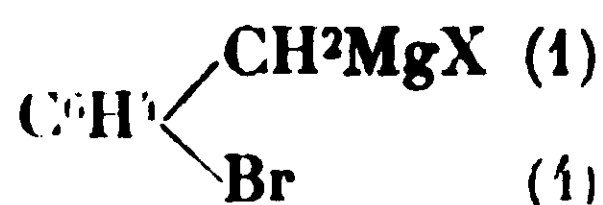
Analyse. — 1° Matière, 0gr,3245; AgBr, 0gr,285; 2° matière, 0gr,2217; CO^2, 0,4119; H^2O, 0,0846. — Trouvé : Br 0/0, 37,38; C 0/0, 50,67; H 0/0, 4,24. — Calculé : Br 0/0, 37,54; C 0/0. 50,71; H 0/0, 4,22.

On trouve de plus :

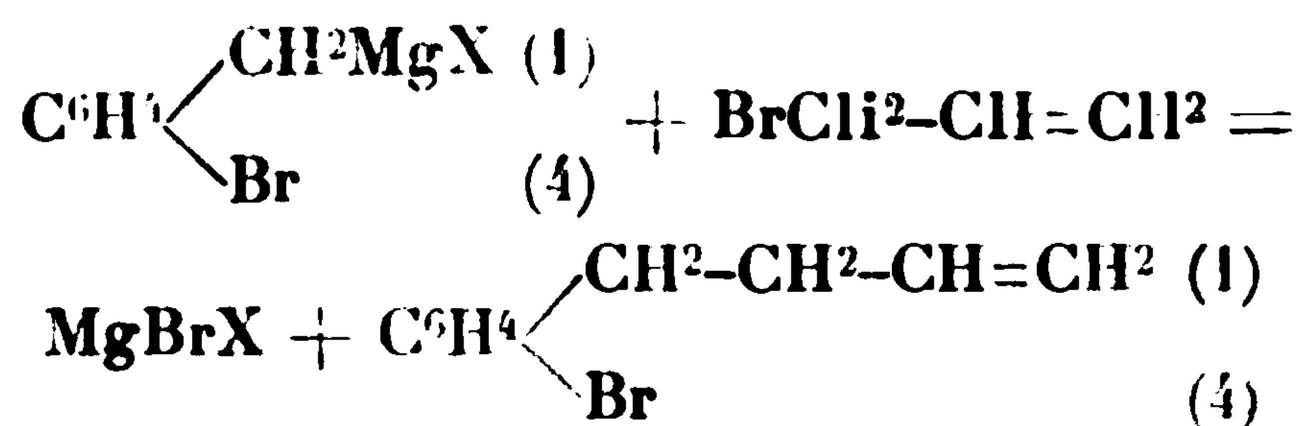
$d_4^{10} = 1,430$; $n_D^{10} = 1,570$; $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = 48,87$; calculé pour C^9H^9OBr avec 3 doubles liaisons, $R_m = 47,37$.

II. — Préparation du para-bromo-Δ_3-buténylbenzène.

Pour obtenir le para-bromo-Δ_3.buténylbenzène il suffisait d'avoir à sa disposition un magnésien du type :



lequel, par condensation avec le bromure d'allyle, était susceptible de donner lieu à la réaction :



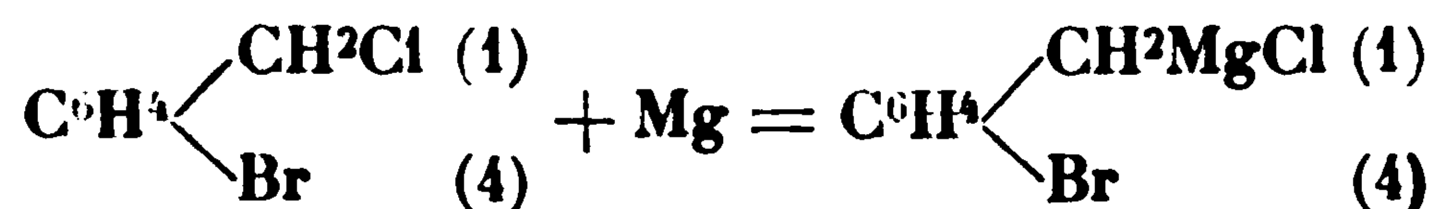
J'ai réussi à réaliser cette transformation par l'intermédiaire du dérivé magnésien du chlorure de para-bromobenzyle, lequel est constitué, en effet, presque uniquement par le complexe :



Le chlorure de para-bromobenzyle s'obtient avec un bon rendement en traitant un mélange de bromobenzène et de trioxyméthylène par un courant d'acide chlorhydrique, en présence de chlorure stannique (5). Je ne reviendrai pas sur cette préparation, mais avant d'aborder la préparation du para-bromo-Δ_3-buténylbenzène, j'étudierai le chlorure de para-bromobenzyle au point de vue de son action sur le magnésium.

Action du magnésium sur le chlorure de para-bromobenzyle.

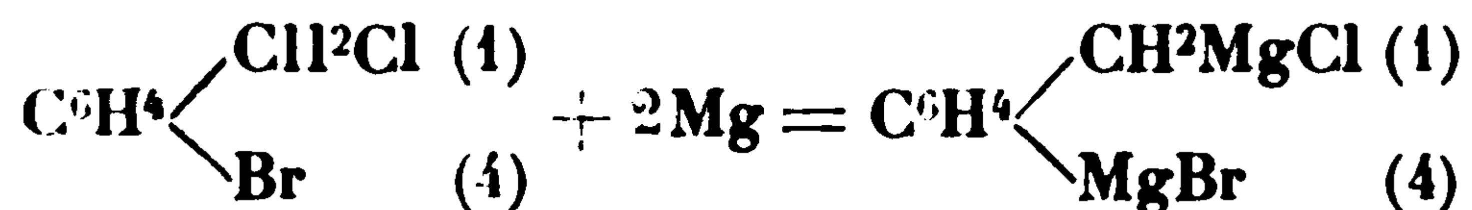
Réagissant sur le magnésium, en présence d'éther anhydre, le chlorure de benzyle para-bromé donne comme produit principal un mono-magnésien :



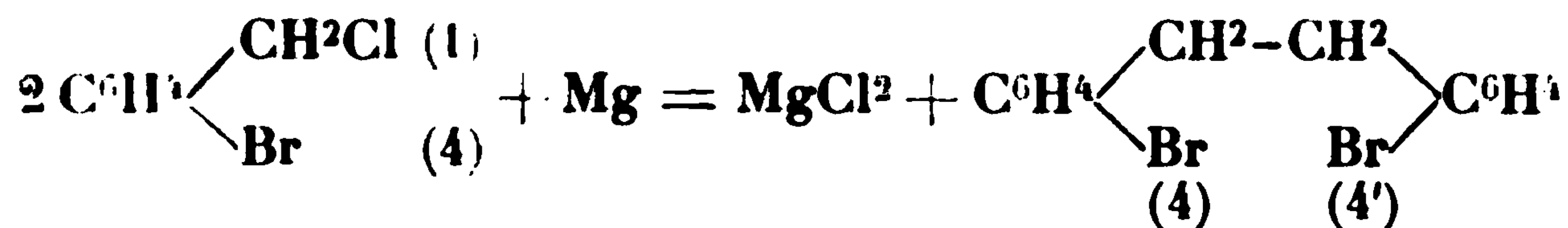
Il se comporte, dans ces conditions, comme les autres dérivés dihalogénés aromatiques (dibromobenzène, méta-dibromoxylène, dibromonaphtalène-1.4, chloro-bromonaphtalène-1.4) dans lesquels l'un seulement des atomes d'halogène entre en jeu d'une façon régulière (6).

Mais, comme dans le cas du para-dibromobenzène, il se produit, en plus, les réactions secondaires suivantes :

1° Formation d'une faible proportion d'un dérivé dimagnésien :



2° Elimination de deux atomes de chlore et formation de *p.p'*-dibromodiphényl-éthane :



Partie expérimentale. — Dans un ballon, muni d'un agitateur mécanique, on introduit 12 gr. de magnésium, 50 à 60 cm³ d'éther anhydre et 5 gr. de chlorure de para-bromobenzyle sec. La réaction étant amorçée par l'introduction d'un cristal d'iode, on refroidit extérieurement le ballon par un courant d'eau, on met l'agitateur en marche, puis on ajoute goutte à goutte par une ampoule à brome, une dissolution de 97 gr. de chlorure de para-bromobenzyle dans 100 cc. d'éther.

La masse devient de plus en plus pâteuse, et le complexe, peu

(5) R. QUELET, *Bull. Soc. Chim.*, 1927, t. 41, p. 329.

(6) BODROUX, *C. R.*, 1903, t. 136, p. 1138. — IOTSITCH, *Journ. Soc. phys. chim. R.*, 1904, t. 36, p. 8.

soluble dans l'éther, est tout à fait comparable, par son aspect, au chlorure de benzylmagnésium.

Lorsque l'addition du chlorure est terminée, on chauffe doucement au bain-marie pendant une demi-heure environ.

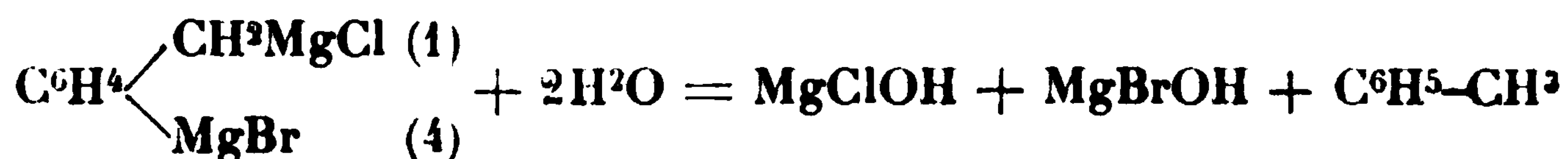
Un dosage, effectué par la méthode de Job et Reich (7), indique un rendement de 60 0/0 en dérivé magnésien; après décantation, on retrouve 2 gr. de magnésium, ce qui implique l'entrée en réaction de 20 gr. de métal pour une molécule de chlorure.

L'étude des produits obtenus en décomposant par l'eau le complexe organo-magnésien permet d'établir le bilan de la réaction :

1° La solution aqueuse, après dissolution de la magnésie dans l'acide chlorhydrique dilué, contient des traces de bromure de magnésium. Donc l'atome de brome de la molécule du chlorure de para-bromobenzyle a été touché dans une certaine mesure par l'action du magnésium ;

2° Par fractionnement de la solution éthérée, on obtient :

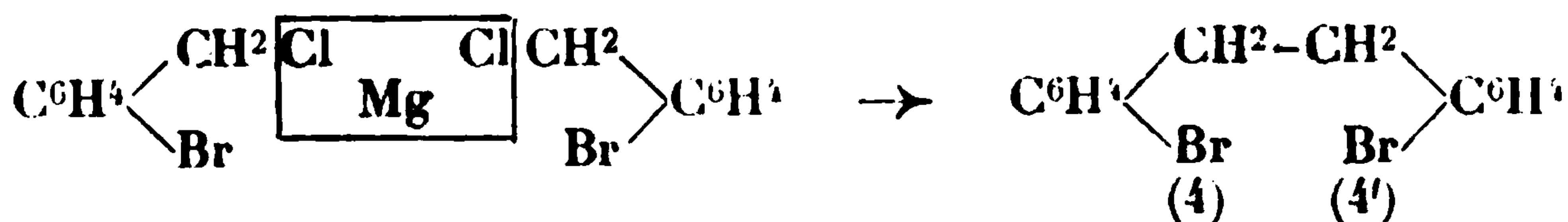
a) Des traces de toluène : la solution organo-magnésienne contenait par suite un dimagnésien qui, au contact de l'eau, a donné :



$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^2MgCl\ (1)\\ MgBr\ \ (4)\end{matrix}\right. + 2H^2O = MgClOH + MgBrOH + C^6H^5{-}CH^3$$

b) Du para-bromotoluène, avec un rendement de 50 0/0 par rapport au rendement théorique. C'est le produit normal de la réaotion, résultant de la décomposition par l'eau du chlorure de para-bromobenzylmagnésium.

c) Un produit solide bouillant au voisinage de 198° sous 10 mm, qui, purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool, se présente sous forme de cristaux prismatiques fondant à 114°. Il est constitué par du para-para'-dibromo-diphényléthane, résultant de l'élimination de deux atomes de chlore entre deux molécules de chlorure de para-bromobenzyle, par le magnésium fonctionnant à la façon du sodium dans la réaction de Würtz :



$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^2\,Cl\\ Br\end{matrix}\right.\ \boxed{Mg}\ \left.\begin{matrix}Cl\,CH^2\\ Br\end{matrix}\right\rangle C^6H^4 \rightarrow C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^2-CH^2\\ Br\ (4)\quad Br\ (4')\end{matrix}\right\rangle C^6H^4$$

Analyse. — 1° Matière, 0gr,180 ; AgBr, 0gr,1981 ; 2° matière, 0gr,2075 : CO^2, 0,3728 ; H^2O, 0,0667. — Trouvé : Br 0/0, 46,84 ; C 0/0, 49,00 ; H 0/0, 3,56. — Calculé pour $C^{14}H^{12}Br^2$: Br 0/0, 47,04 ; C 0/0, 49,02, H 0/0, 3,53.

Errera (8) qui a obtenu ce composé par l'action du zinc sur le bromure de para-bromobenzyle, indique comme point de fusion 114-115°.

Dans le cas où le magnésien a été préparé sans précautions, avec des produits qui ne sont pas absolument secs, la réaction donnant

(7) Job et Reich, *Bull. Soc. Chem.*, 1923, t. 33, p. 1416.
(8) Errera, *Gazz. chim. ital.*, 1888, t. 18, p. 237.

naissance au $p.p'$-dibromo-diphényléthane devient prépondérante, et peut constituer un véritable mode de préparation de ce corps.

Condensation du bromure d'allyle avec le magnésien du chlorure de para-bromobenzyle.

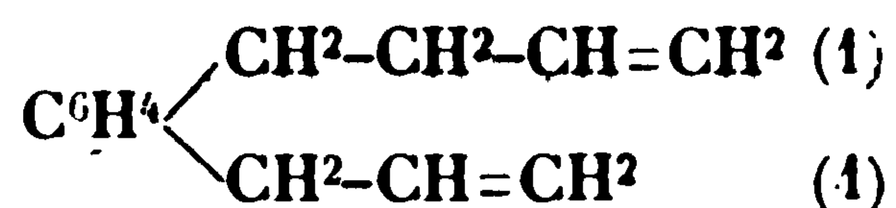
Au magnésien, obtenu à partir d'une demi-molécule de chlorure de para-bromobenzyle, on ajoute, goutte à goutte, en agitant 55 gr. de bromure d'allyle dissous dans trois fois son volume d'éther. La réaction, très vive au début, se traduit par l'apparition d'un magma blanc qui, épaississant de plus en plus, arrête bientôt le fonctionnement de l'agitateur.

Lorsque l'introduction du bromure d'allyle est terminée, on brasse la masse à plusieurs reprises, puis on chauffe au bain-marie pendant une demi-heure.

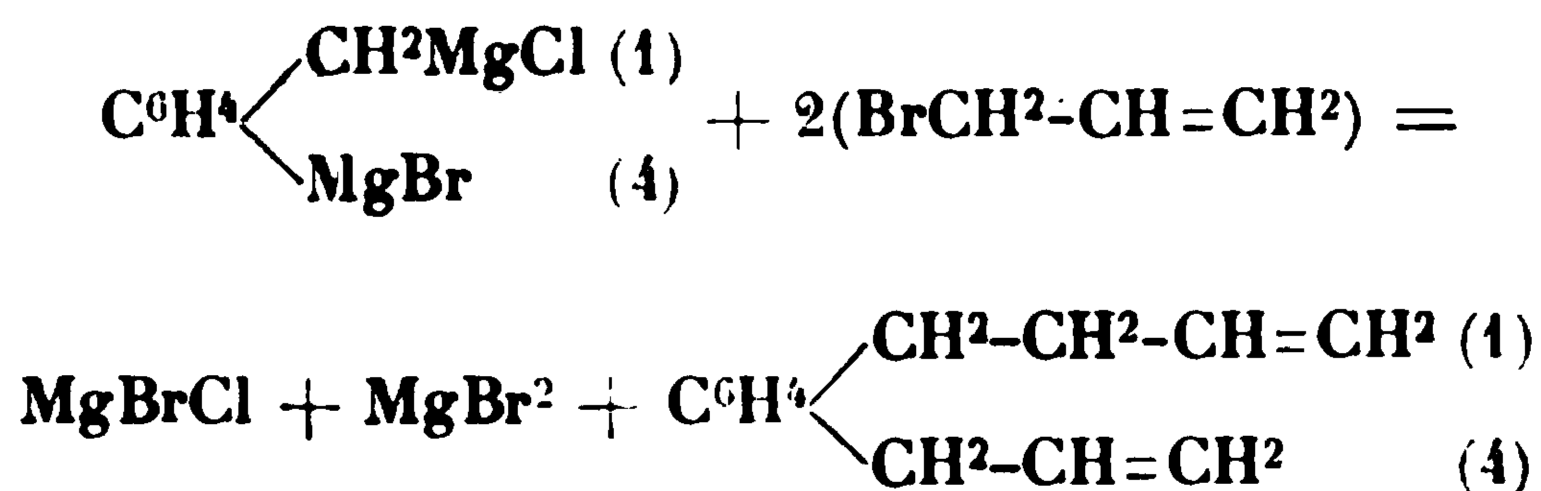
Le produit de la réaction, traité par l'eau, ne donne pas de précipité de magnésie. La couche éthérée est décantée, lavée, puis séchée sur du chlorure de calcium.

Après avoir chassé l'éther on poursuit la distillation sous pression réduite, et on recueille la portion qui passe de 100 à 115° sous 12 mm. Cette portion, rectifiée, fournit 30 à 32 gr. d'un liquide très fluide, à odeur forte, bouillant au voisinage de 107° sous 12 mm.

Le produit obtenu est constitué par du para-bromo-Δ_3-buténylbenzène accompagné d'une faible proportion d'un corps qui diminue sa teneur en brome et sa densité, constitué vraisemblablement par le carbure :



Ce dernier proviendrait de l'action du bromure d'allyle sur le dimagnésien existant dans le complexe initial :



Le mélange possède une température d'ébullition à peu près fixe et des rectifications successives ne permettent pas d'en tirer un produit pur. Aussi, pour obtenir le para-bromo-Δ_3-buténylbenzène pur, j'ai été contraint, comme dans le cas du para-bromo-allylbenzène, de passer par l'intermédiaire de son dérivé bromé.

γ.δ-Dibromobutyl-para-bromobenzène.



Dans un ballon refroidi extérieurement par un mélange réfrigérant et contenant 24 gr. de para-bromo-Δ_3-buténylbenzène brut, on ajoute, en agitant, 19 gr. de brome ; on abandonne à la lumière pendant quelques instants, puis on distille sous pression réduite. Le dérivé tribromé passe de 190 à 195° sous 13 mm. en se décomposant légèrement ; le rendement est de 29 gr., soit 70 0/0 du rendement théorique.

Sur une portion bouillant à 190-191° sous 12 mm., l'analyse donne les résultats suivants : 1° matière, 0gr,2117; AgBr, 0gr,3199; 2° matière, 0gr2545 ; CO^2, 0,3040 ; H^2O, 0,0689. — Trouvé : Br 0/0, 64,31, C 0/0, 32,57 ; H 0/0, 3,01. — Calculé pour $C^{10}H^{11}Br^3$: Br 0/0, 64,37; C 0/0. 32,35 ; H^2O, 2,97.

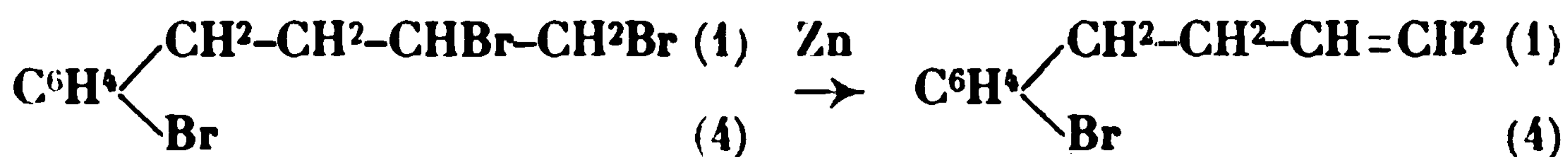
C'est un liquide visqueux, incolore lorsqu'il vient d'être distillé ; il est peu stable même à la température ordinaire et il noircit très rapidement.

Des mesures, effectuées peu de temps après son obtention, donnent pour la densité et l'indice de réfraction les valeurs suivantes :

$$d_4^9 = 1,859 ; \quad n_D^9 = 1,610 ; \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\frac{M}{d} = 69,19$$

calculé pour $C^{10}H^{11}Br^3$ avec trois doubles liaisons : $R_m = 68,07$.

Déshalogénation du γ-δ-dibromobutyl-parabromobenzène.



Par un traitement à la poudre de zinc effectué dans les conditions indiquées à propos de l'homologue inférieur, le γ-δ-dibromobutyl-para-bromobenzène, fournit avec un rendement voisin de 75 0/0 le para-bromo-Δ_3-buténylbenzène pur, bouillant à 113° sous 14 mm.

Analyse. — 1° Matière, 0gr,1892 ; AgBr, 0gr,1677 ; 2° matière, 0gr,2585 ; CO^2, 0,5366 ; H^2O, 0,1219. — Trouvé : Br 0/0, 37,72 ; C 0/0, 56,61 ; H 0/0, 5,24. — Calculé pour $C^{10}H^{11}Br$: Br 0/0, 37,90 ; C 0/0, 56,88 ; H 0/0, 5,21.

On a en outre :

$$d_4^{13} = 1,275 ; \quad n_D^{13} = 1,553 ; \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\frac{M}{d} = 52,96$$

calculé pour $C^{10}H^{11}Br$ avec 4 doubles liaisons : $R_m = 52,08$.

Traité par l'hydroperoxyde de benzoyle, à la température ordinaire, le para-bromo-Δ_3-buténylbenzène s'oxyde lentement. Il est bon, pour activer la réaction, de placer le mélange dans un milieu

où la température est voisine de 25°. Dans ces conditions, la transformation est terminée au bout de 48 heures. Le rendement en oxyde d'éthylène est voisin de 75 0/0.

Liquide incolore, à odeur agréable, l'oxyde du para-bromo-Δ_3-buténylbenzène bout à 140-141° sous 10 mm.

Analyse. — 1° Matière, 0gr,208; AgBr, 0gr,1705; 2° matière, 0gr,2645; CO^2, 0,5132; H^2O, 0,1164. — Trouvé : Br 0/0, 34,89; C 0/0, 52,93; H 0/0, 4,89. — Calculé pour $C^{10}H^{11}OBr$: Br 0/0, 35,23; C 0/0, 52,87; H 0/0, 4,84.

III. Préparation des para-bromostyrolènes.

J'ai repris les préparations du para-bromostyrolène et de son homologue, le para-bromo-propénylbenzène (9), dans le but de rechercher le moyen le plus pratique d'obtention des alcools secondaires para-bromés, et d'améliorer le rendement en carbure éthylénique lors de leur déshydratation. Puis, ayant pu obtenir le para-bromophényl-propylcarbinol, j'ai préparé facilement par cette méthode le para-bromo-Δ_1-buténylbenzène.

D'une façon générale les alcools secondaires susceptibles d'engendrer, par déshydratation, des para-bromostyrolènes, peuvent s'obtenir par deux voies différentes :

1° Action des aldéhydes de la série grasse sur le dérivé magnésien du para-dibromobenzène;

2° Action de l'aldéhyde para-bromobenzoïque sur les bromures d'alcoyle magnésium.

Les aldéhydes aliphatiques étant, pour la plupart, des produits commerciaux, la première méthode est facile à mettre en œuvre; il n'en est pas de même de la seconde qui utilise l'aldéhyde para-bromobenzoïque, dont l'obtention en quantités importantes n'est pas chose aisée. Cependant, ce deuxième procédé se révèle séduisant : il fournit les carbinols cherchés avec un rendement sensiblement quantitatif, tandis qu'en passant par l'intermédiaire du bromure de para-bromo-phénylmagnésium, le rendement de 50 0/0 n'est jamais dépassé. C'est pour cette raison que j'ai cherché à réaliser une préparation pratique de l'aldéhyde para-bromobenzoïque.

Aldéhyde para-bromobenzoïque.

La première méthode de préparation de l'aldéhyde para-bromobenzoïque a été décrite en 1878 par Loring Jackson et Heming White (10); elle consiste à oxyder le bromure de para-bromobenzyle par le nitrate de plomb en solution aqueuse.

Un peu plus tard, Wörner (11) ayant besoin de ce composé l'obtient avec un rendement de 20 0/0 à partir du para-bromotoluène oxydé par le chlorure de chromyle, suivant la réaction d'Etard.

Enfin, peu de temps après la découverte des combinaisons

(9) K. Ziegler et P. Tieman, *loc. cit.*
(10) *Loring* Jackson et Heming White, *D. ch. G.*, 1878, t. 11, p. 1043.
(11) Wörner, *D. ch. G.*, 1896, t. 29, p. 153.

organo-magnésiennes, Tschltschibabin (12) et Bodroux (13) l'obtiennent par condensation de l'orthoformiate d'éthyle avec le bromure de para-bromo-phénylmagnésium. Cette dernière méthode, qui permet d'obtenir des rendements de 60 0/0, est avantageuse lorsqu'on n'a besoin que de petites quantités d'aldéhyde. Dans le cas contraire, il semble préférable de passer par l'intermédiaire du chlorure de para-bromobenzyle.

Une aldéhyde quelconque, du type benzoïque, peut s'obtenir facilement à partir du dérivé chlorométhylique correspondant, soit par oxydation au moyen du nitrate de plomb, soit par la méthode de Sommelet (14) qui consiste à traiter le dérivé chloré par l'hexaméthylène-tétramine en solution hydro-alcoolique. Partant d'un homologue du chlorure de benzyle, on obtient tout d'abord un produit d'addition, vraisemblablement :



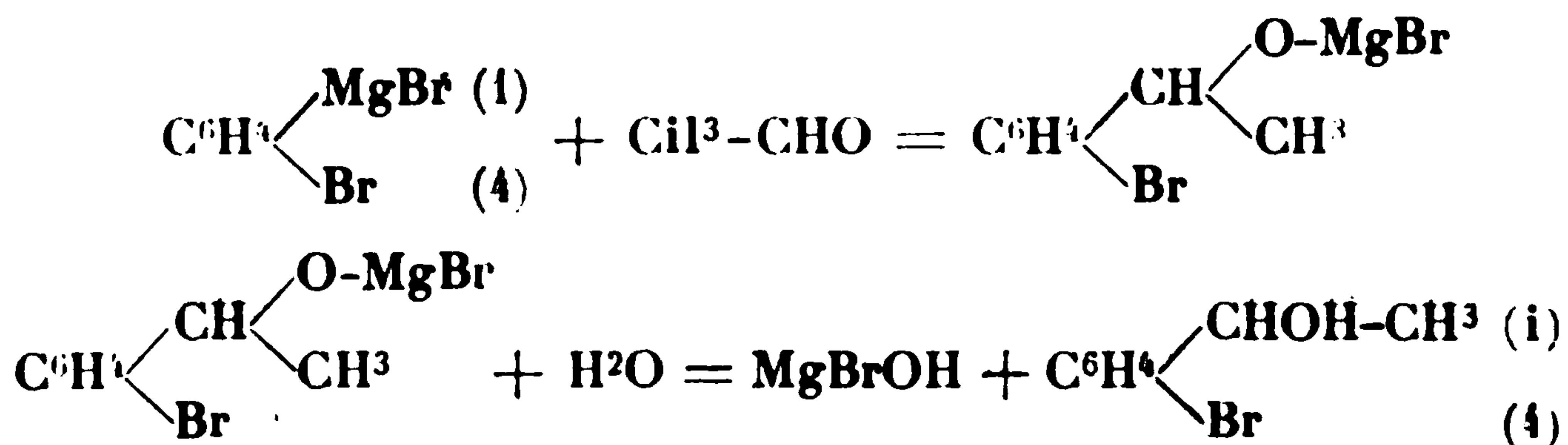
qui se décompose ensuite par simple ébullition de sa solution aqueuse et fournit l'aldéhyde avec un rendement qui peut atteindre 70 à 80 0/0.

Le chlorure de para-bromobenzyle, facile à obtenir par la méthode que j'ai mise au point, en faisant agir l'acide chlorhydrique sur un mélange de bromobenzène et de trioxyméthylène en présence de chlorure stannique, se prête aisément à la réaction de Sommelet, et permet de préparer rapidement l'aldéhyde para-bromobenzoïque avec un rendement de 50 0/0.

1° Para-bromostyrolène.

Préparation du para-bromophényl-méthylcarbinol.

A. *Préparation par condensation de l'aldéhyde éthylique avec le magnésien du para-dibromobenzène.*



Le magnésien obtenu à partir d'une molécule de para-dibromobenzène et de 27 gr. de magnésium, est décanté dans un ballon

(12) Tschitschibabin, *D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 188.
(13) Bodroux, *Bull. Soc. chim.*, 1904, t. 31, p 587.
(14) Sommelet, *C. R.*, 1913, t. 157, p. 852 ; *Bull. Soc. chim.*, 1913, t. 13, p. 1085.

refroidi extérieurement par un mélange réfrigérant et muni d'un agitateur mécanique ; on ajoute goutte à goutte 45 gr. d'aldéhyde éthylique en dissolution dans trois fois son volume d'éther anhydre.

La réaction est très vive et il importe, pour obtenir un rendement moyen, d'effectuer lentement l'addition de l'aldéhyde, de façon à éviter tout échauffement notable de la masse réactionnelle. C'est ainsi que, dans une condensation pour laquelle je n'avais pris aucune précaution spéciale, j'ai obtenu 75 0/0 de produits supérieurs.

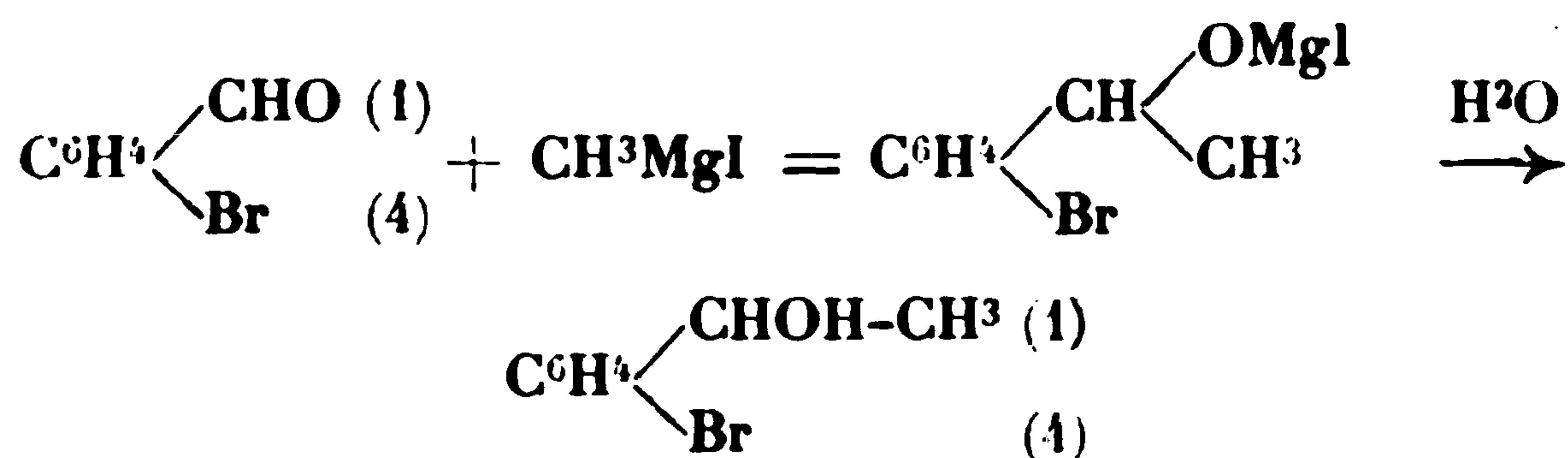
L'introduction de l'aldéhyde étant terminée, on abandonne à la température du laboratoire, du soir au lendemain, pour permettre à la réaction de se parfaire.

Le produit obtenu, qui se présente sous forme d'un liquide verdâtre duquel se sépare une masse gélatineuse, est ensuite décomposé sur de la glace pilée. Après dissolution de la magnésie, par addition d'acide chlorhydrique dilué, la solution éthérée est décantée, lavée, puis séchée sur du sulfate de soude.

L'éther étant chassé par distillation au bain-marie, on fractionne sous pression réduite le produit de la réaction, en s'aidant d'une colonne efficace. On recueille d'abord des traces de bromobenzène provenant du magnésien ayant échappé à l'action de l'aldéhyde, puis au voisinage de 100° sous 12 mm., une certaine quantité de dibromobenzène inaltéré, et enfin le carbinol cherché qui passe de 130 à 140° sous 12 mm.

Ce dernier, par une rectification qui le débarrasse des traces de dibromobenzène qui l'accompagnent, s'obtient sensiblement pur avec un rendement de 45 à 50 0/0.

B) *Préparation à partir de l'aldéhyde para-bromobenzoïque.*



Au magnésien obtenu à partir d'une demi-molécule d'iodure de méthyle, on ajoute goutte à goutte 80 gr. d'aldéhyde para-bromobenzoïque en dissolution dans l'éther. Il est bon, comme dans le cas précédent, d'agiter mécaniquement le mélange, mais il devient inutile d'opérer au voisinage de 0° : on se contente, et cela ne nuit en rien au rendement, de combattre l'élévation de température en plongeant le ballon dans un bain d'eau froide.

Lorsque l'addition de l'aldéhyde est terminée, on brasse à plusieurs reprises le contenu du ballon qui s'est pris en masse, et on laisse la réaction se poursuivre à la température ordinaire.

Le complexe est décomposé par addition d'une solution étendue et froide d'acide chlorhydrique ; la liqueur éthérée, décantée, lavée

et séchée est, après élimination du solvant, distillée sous pression réduite.

La presque totalité du produit passe au voisinage de 132-135° sous 10 mm. et est constituée par du para-bromophényl-méthylcarbinol à peu près pur. Le rendement, dans ces conditions (léger excès du magnésien par rapport à l'aldéhyde), est voisin de 95 0/0 du rendement théorique calculé d'après le poids d'aldéhyde parabromobenzoïque mis en œuvre.

Constantes physiques du para-bromophényl-méthylcarbinol.

Sur un échantillon bouillant à 130° sous 12 mm. et pour lequel un dosage de brome donne les résultats suivants : matière, 0gr,251 : AgBr, 0gr,2345. — Trouvé : Br 0/0, 39,76. — Calculé pour C^8H^9OBr : Br 0/0, 39,81 ; on trouve :

$$d_4^{18} = 1{,}464 \; ; \; n_D^{18} = 1{,}574 \; ; \; \frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = 45{,}29$$

calculé pour C^8H^9OBr avec 3 doubles liaisons : $R_m = 44{,}83$.

D'après K. Ziegler et P. Tiemann *(loc. cit.)*, on a :

Eb. sous 15 mm. : 133-134° ; $d_4^{15} = 1{,}469$; $d_4^{20} = 1{,}463$; $n_D^{20} = 1{,}5697$

Phényluréthane.

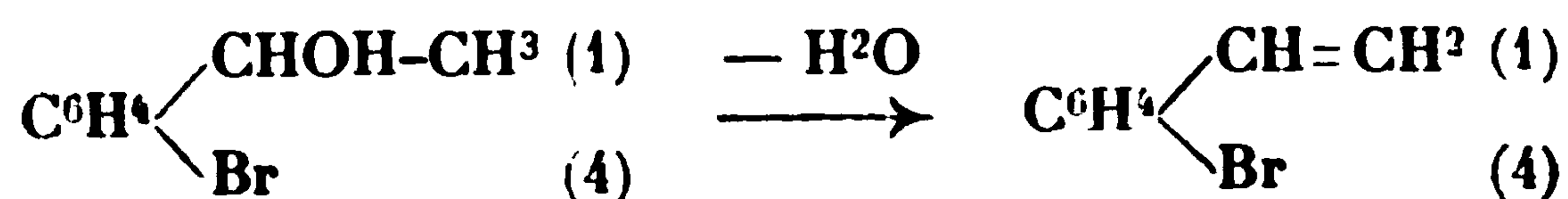
5 gr. de para-bromophényl-méthylcarbinol sont chauffés au bain-marie pendant une demi-heure avec 3 gr. d'isocyanate de phényle ; on verse ensuite le produit dans une soucoupe et on l'abandonne à l'abri de l'humidité jusqu'à cristallisation complète.

La masse solide obtenue est débarrassée de l'excès d'isocyanate par une petite quantité de benzène, et purifiée par cristallisations successives dans l'alcool.

La phényluréthane se présente sous forme de cristaux prismatiques fondant à 103-104°.

Analyse. — 1° Matière, 0gr,1762 ; AgBr, 0gr,1027 ; 2° (Dumas), matière, 0gr,2077 ; N, 8cc,1 (T = 16°, H = 732 mm.) ; 3° matière, 0gr,2354 ; CO^2, 0,4782 ; H^2O, 0,0932. — Trouvé : Br 0/0, 24,81 ; N 0/0, 4,39 ; C 0/0, 55,40 ; H 0/0, 4,40. — Calculé pour $C^{15}H^{14}O^2NBr$: Br 0/0, 24,99 ; N 0/0, 4,37 ; C 0/0, 55,25 ; H 0/0, 4,37.

Déshydratation du para-bromophényl-méthylcarbinol.



Ziegler et Tiemann *(loc. cit.)* ont obtenu le para-bromostyrolène en chauffant au bain d'huile, au voisinage de 150°, pendant une heure le para-bromophényl-méthylcarbinol avec son poids de bisulfate de sodium finement pulvérisé. Le rendement en carbure n'est

pas indiqué, mais les auteurs meutionnent que le produit obtenu se polymérise partiellement.

En effectuant la préparation suivant le mode opératoire indiqué, j'ai constaté qu'en effet, on obtenait surtout des produits indistillables et un poids de para-bromostyrolène représentant environ 15 0/0 du poids théorique. J'ai songé à opérer à plus basse température, afin d'atténuer cette polymérisation, et j'ai été amené à effectuer la déshydratation de l'alcool secondaire au moyen de l'anhydride phosphorique. Dans ces conditions, les rendements en para-bromostyrolène, sans être très élevés, sont meilleurs que dans la première méthode.

Déshydratation par l'anhydride phosphorique. Dans un ballon de 250 cc. contenant 30 gr. de para-bromophényl-méthylcarbinol dissous dans 100 cc. de benzène sec, on ajoute par petites portions, en agitant, 10 gr. d'anhydride phosphorique. Au ballon on adapte ensuite un réfrigérant à reflux, et on chauffe au bain-marie pendant une heure environ.

Le produit est repris par l'eau ; la solution benzénique, lavée soigneusement, est décantée et séchée sur du chlorure de calcium.

On chasse le benzène par distillation, et en fractionnant sous pression réduite on recueille, de 85 à 95° sous 12 mm., 10 gr. d'un liquide constitué par dn para-bromostyrolène sensiblement pur.

Le résidu de la distillation contient encore une petite quantité de para-bromophényl-méthylcarbinol non déshydraté et en lui faisant subir un nouveau traitement avec 5 gr. d'anhydride phosphorique, on isole à nouveau 4 à 5 gr. de carbure.

Le liquide obtenu, rectifié sous pression réduite, fournit 11 à 12 gr. de para-bromostyrolène pur, bouillant à 87–88° sous 12 mm.

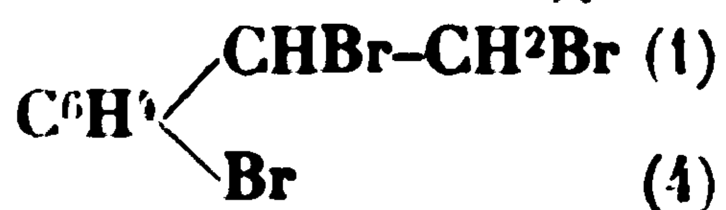
Analyse. — 1° Matière, $0^{gr},1975$; AgBr, $0^{gr},2025$; 2° matière, $0^{gr},225$; CO^2, 0,4332 ; H^2O, 0,0782. — Trouvé : Br 0/0, 43,63 ; C 0/0, 52,51 ; H 0/0, 3,86. — Calculé pour C^8H^7Br : Br 0/0, 43,70 ; C 0/0, 52,47 ; H 0/0, 3,82.

Liquide, très mobile, à odeur forte, le para-bromostyrolène présente les constantes suivantes :

$$d_4^{18} = 1{,}401 \; ; \quad n_D^{18} = 1{,}599 \; ; \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\,\frac{M}{d} = 44{,}61 \; ;$$

calculé pour C^8H^7Br pour 4 doubles liaisons : $R_m = 42{,}84$.

Traité par le brome en milieu chloroformique, il fournit un tribromure :



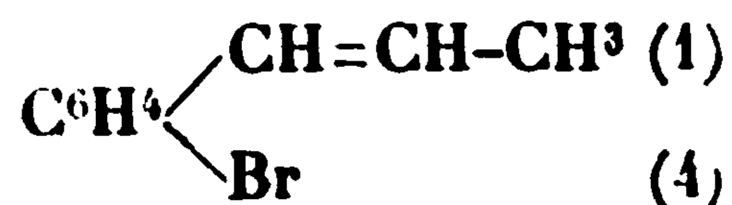
qui après cristallisation dans l'alcool fond à 61°.

D'après Ziegler et Tiemann (*loc. cit.*) on a pour le para-bromostyrolène :

$$\text{Eb. 11 mm. : } 83°,5\text{–}84°,5, \text{ Eb. 16 mm. : } 88°,5\text{–}89°,5 \; ;$$
$$d_4^{20} = 1{,}101, \quad n_D^{20} = 1.5961 \; ;$$

et pour le tribromure : F. : 60-61°.

2° PARA-BROMO-PROPÉNYLBENZÈNE.



Comme le précédent, ce carbure éthylénique para-bromé a été décrit par Ziegler et Tieman (*loc. cit.* p. 3115); il avait été obtenu auparavant à l'état impur par Kishner (15).

La méthode de préparation, analogue à celle qui se rapporte au para-bromostyrolène, consistait à déshydrater le para-bromophényl-éthylcarbinol au moyen du bisulfate de sodium.

J'ai étudié comparativement les deux modes de préparation du para-bromophényl-éthylcarbinol :

1° Par condensation de l'aldéhyde propylique avec le magnésien du para-dibromobenzène;

2° Par action de l'aldéhyde para-bromobenzoïque sur le bromure d'éthylmagnésium.

J'ai amélioré notablement le rendement en carbure éthylénique en effectuant la déshydratation de l'alcool secondaire au moyen de l'anhydride phosphorique en milieu benzénique.

Enfin, j'ai pu obtenir le para-bromo-propénylbenzène en isomérisant le para-bromo-allylbenzène par chauffage avec de la potasse en solution dans l'alcool amylique.

Préparation du para-bromophényl-éthylcarbinol.

A) *Condensation de l'aldéhyde propylique avec le bromure de para-bromo-phénylmagnésium.*

En faisant agir 60 gr. d'aldéhyde propylique sur une molécule de bromure de para-bromo-phénylmagnésium, suivant la technique indiquée dans le cas de l'aldéhyde ordinaire, on obtient 95 à 100 gr. de para-bromophényl-éthylcarbinol bouillant à 140-142° sous 13 mm.

Analyse. — 1° matière, $0^{gr},1865$; AgBr, $0^{gr},1619$; 2° matière, $0^{gr},2457$; CO^2, 0,4532; H^2O, 0,1146. — Trouvé : Br 0/0, 36,94; C 0/0, 50,30; H 0/0, 5,18. — Calculé pour $C^9H^{11}OBr$: Br 0/0, 37,19; C 0/0, 50,24; H 0/0, 5,12.

Liquide incolore, très visqueux, le para-bromophényl-éthylcarbinol pur bout à 140-141° sous 13 mm.; il présente en outre les constantes suivantes :

$$d_4^{18} = 1,405 \; ; \; n_D^{18} = 1,561 \; ; \quad \frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = 49,55 \; ;$$

calculé pour $C^9H^{11}OBr$ avec 3 doubles liaisons : $R_m = 49,45$.

D'après Ziegler et Tiemann, on a :

$$\text{Eb. 11 mm. : } 138\text{–}139° ; \; d_4^{16} = 1,4085 \; ; \; d_4^{20} = 1,401 \; ; \; n_D^{20} = 1,5607$$

Cet alcool fournit une phényluréthane cristallisant en gros prismes fusibles à 102°.

(15) KISHNER, *C.*, 1913, t. 2, p. 2130.

B). *Condensation de l'aldéhyde para-bromobenzoïque avec le bromure d'éthylmagnésium.*

Comme dans le cas de l'iodure de méthylmagnésium, la condensation de l'adéhyde para-bromobenzoïque avec le bromure d'éthylmagnésium permet d'obtenir l'alcool secondaire correspondant dans d'excellentes conditions. Le rendement en para-bromophényléthylcarbinol, bouillant de 138 à 142° sous 12 mm., atteint 90 0/0, et il suffit, pour obtenir dès la première distillation un produit sensiblement pur, d'opérer en présence d'un léger excès de magnésien et de brasser soigneusement la masse, de façon à assurer la transformation totale de l'aldéhyde para-bromobenzoïque.

Passage du para-bromophényl-éthylcarbinol au para-bromo-propénylbenzène.

A) *Déshydratation par le bisulfate de potassium.*

Le para-bromophényl-éthylcarbinol, additionné de son poids de bisulfate de potassium finement pulvérisé, est chauffé au bain d'huile pendant une heure et demie au voisinage de 175°. Après refroidissement, on reprend par l'eau et on extrait le produit de la réaction par l'éther ou le benzène.

Le solvant étant chassé par distillation, on fractionne sous pression réduite et on recueille la portion qui passe de 105 à 115° sous 12 mm.

Il reste un résidu assez important qui contient surtout des produits de polymérisation, mais aussi une petite quantité de para-bromophényl-éthylcarbinol non déshydraté; aussi, en le traitant à nouveau par le bisulfate, on en extrait encore une fraction bouillant au voisinage de 110° sous 12 mm.

Cette dernière est réunie à la portion principale qui, par rectification, fournit le para-bromo-propénylbenzène avec un rendement de 60 0/0.

B). *Déshydratation par l'anhydride phosphorique.*

Dans un ballon de un litre, muni d'un agitateur mécanique, on dissout 100 gr. de para-bromophényl-éthylcarbinol dans 500 cc. de benzène sec; on ajoute ensuite, par petites portions, en agitant et refroidissant le mélange, 40 gr. d'anhydride phosphorique; puis on monte sur le ballon un réfrigérant ascendant, et laissant l'agitateur en marche, on chauffe à reflux, au bain-marie, pendant 2 heures.

Après refroidissement, on sépare par décantation la solution benzénique des produits d'hydratation de l'anhydride phosphorique, on la lave soigneusement, et on la sèche sur du chlorure de calcium.

On distille, d'abord à la pression normale pour chasser le benzène, puis sous pression réduite. La plus grande partie du produit

passe de 105 à 115° sous 12 mm. et se solidifie par refroidissement; il reste un résidu très faible constitué surtout par des produits de polymérisation.

Par rectification, on obtient 73 gr. de para-bromo-propénylbenzène pur bouillant à 110° sous 12 mm.; le rendement atteint donc 80 0/0 du rendement théorique.

Préparation du para-bromo-propénylbenzène par isomérisation du para-bromo-allylbenzène.

J'ai montré précédemment que le para-bromo-allylbenzène, traité par la potasse en solution dans l'alcool amylique, s'isomérisait assez facilement, et conduisait au para-bromo-propénylbenzène avec un rendement de 75 0/0.

Pratiquement cette réaction n'est pas intéressante et ne saurait constituer une méthode de préparation du para-bromo-propénylbenzène. Elle exige en effet, pour donner des résultats satisfaisants, l'emploi de para-bromo-allylbenzène pur : si l'on essaye d'appliquer le traitement au para-bromo-allylbenzène brut qui contient toujours des traces de dibromobenzène et de di-allylbenzène il faut, pour aboutir à un produit pur, effectuer des rectifications minutieuses, qui abaissent notablement le rendement.

La méthode la plus avantageuse, pour préparer le para-bromo-propénylbenzène, consiste à déshydrater par l'anhydride phosphorique le para-bromophényl-éthylcarbinol, qui s'obtient dans d'excellentes conditions en condensant l'aldéhyde para-bromobenzoïque avec le magnésien du bromure d'éthyle.

Quel que soit son mode d'obtention, le para-bromo-propénylbenzène se présente sous forme d'un produit solide à la température ordinaire, possédant lorsqu'il est fraîchement distillé une odeur agréable d'essence d'anis. Il fond à 35° et bout à 110° sons 12 mm.; on a en outre :

$$d_4^{36} = 1,332\,; \quad n_D^{36} = 1,590\,; \quad \frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{M}{d} = 49,86\,;$$

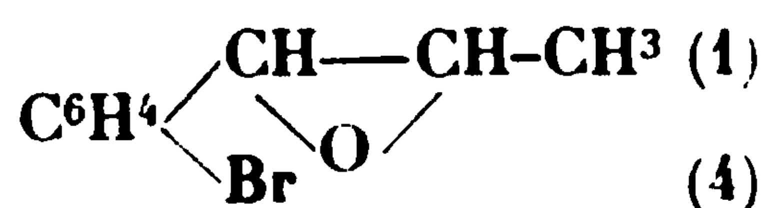
Calculé pour C^9H^9Br avec 4 doubles liaisons, $R_m = 47,46$.

Il fixe le brome à froid en donnant l'α.β-dibromobutyl-parabromobenzène fondant à 62°.

Ziegler et Tiemann indiquent pour le para-bromo-propényl-benzène :

F. : 35°, Eb. 11 mm. : 108–110°; $d_4^{20} = 1,356$, $n_D^{20} = 1,5934$; et pour le dérivé tribromé : F. : 61–63°.

Traité par l'hydroperoxyde de benzoyle en solution chloroformique, le para-bromo-propénylbenzène fournit aisément l'oxyde d'éthylène correspondant :

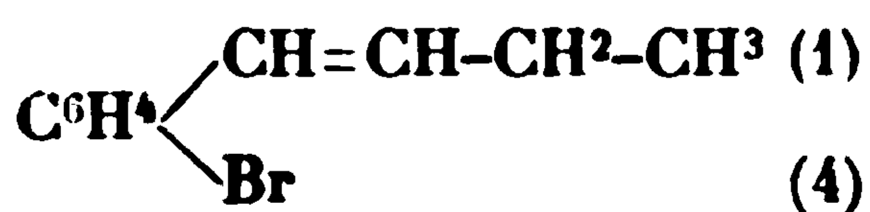


avec un rendement de 80 0/0. C'est un liquide incolore, à odeur agréable, bouillant à 123-124° sous 11 mm.

Analyse. — 1° matière, $0^{gr},2105$: AgBr, $0^{gr},1847$; 2° matière, $0^{gr},2363$ CO^2, 0,4401 ; H^2O, 0,0908. — Trouvé : Br 0/0, 37,34 ; C 0/0, 50,79 ; H 0/0 4,27. — Calculé pour C^9H^9OBr : Br 0/0, 37,54 ; C 0/0, 50,71 ; H 0/0, 4,22.

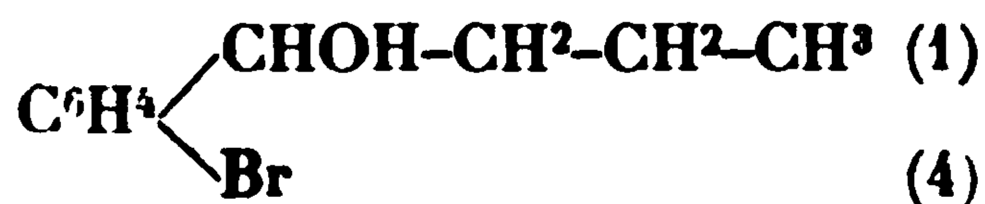
$$d_4^{11} = 1,126, \quad n_D^{11} = 1,570.$$

3° PARA-BROMO-Δ_1-BUTÉNYLBENZÈNE.



Le para-bromo-Δ_1-buténylbenzène s'obtient par déshydratation du para-bromophényl-propylcarbinol, composé que j'ai préparé, d'une part par l'action de l'aldéhyde butylique sur le bromure de para-bromo-phénylmagnésium, d'autre part en condensant l'aldéhyde parabromobenzoïque avec le bromure de propylmagnésium.

Préparation du para-bromophényl-propylcarbinol.



A). *Condensation de l'aldéhyde butylique avec le magnésien du para-dibromobenzène.*

Dans un ballon, muni d'un agitateur mécanique, et placé dan un bon mélange réfrigérant, on introduit une molécule de bromur de para-bromophénylmagnésium; on ajoute ensuite, goutte · goutte, 70 gr. d'aldéhyde butylique en dissolution dans trois foi son volume d'éther anhydre.

Le mélange, qui se présente sous forme d'un liquide légèremen brun, est abandonné à la température ordinaire pendant quelques heures, puis décomposé sur de la glace pillée.

Le produit de la réaction, débarrassé de l'éther par distillation au bain-marie, est fractionné sous pression réduite. On recueille encore des traces de bromobenzène, du dibromobenzène ayant échappé à l'action du magnésium, puis une portion importante passant de 140 à 155° sous 14 mm.

Cette portion, distillée à nouveau, fournit le carbinol sous forme d'un liquide incolore, très visqueux, bouillant au voisinage de 147° sous 11 mm. Le rendement est de 48 0/0 par rapport au dibromo-benzène mis en œuvre.

Analyse. — 1° matière, $0^{gr},2845$; AgBr, $0^{gr},2330$; 2° matière, $0^{gr},2950$ CO^2, 0,5385 ; H^2O, 0,1531. — Trouvé : Br 0/0, 34,85 ; C 0/0, 52,29 ; H 0/0 5,74. — Calculé pour $C^{10}H^{13}OBr$: Br 0/0, 34,92 ; C 0/0, 52,41 ; H 0/0, 5,68.

On a en outre :

$$d_4^{11} = 1,339 \; ; \; n_D^{11} = 1,558 \; ; \; \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 55,12 \; ;$$

calculé pour $C^{10}H^{13}OBr$ avec 3 doubles liaisons : $R_m = 54,07$.

Traité par l'isocyanate de phényle, le para-bromophényl-propyl-carbinol donne une phényluréthane cristallisant en gros prismes fondant à 83°.

B). *Condensation de l'aldéhyde para-bromobenzoïque avec le bromure de n-propylmagnésium.*

L'aldéhyde para-bromobenzoïque en dissolution dans l'éther est ajoutée lentement, en agitant, dans le magnésien pris en léger excès.

Comme dans la condensation précédente, le complexe résultant de la réaction est soluble dans l'éther, et dans les conditions où j'ai opéré, il ne s'est produit aucune précipitation.

Après le traitement classique, on isole facilement par distillation le para-bromophényl-propylcarbinol, avec un rendement de 90 0/0.

Passage du para-bromophényl-propylcarbinol au para-bromo-Δ_1-buténylbenzène.

A). *Déshydratation par le bisulfate de potassium.*

L'alcool additionné de son poids de bisulfate de potassium finement pulvérisé, est chauffé au bain d'huile pendant une heure, au voisinage de 180°. On reprend par l'eau, on extrait à l'éther, on lave et on sèche sur du chlorure de calcium.

Après avoir chassé l'éther, on distille sous pression réduite; la portion 120-130° sous 13 mm., recueillie à part, se solidifie par refroidissement. Le résidu, assez important, constitué surtout par du para-bromophényl-propylcarbinol inaltéré, est repris à nouveau et traité par une quantité équivalente de bisulfate.

Le produit bouillant de 120 à 130° sous 13 mm. que l'on en retire, réuni à la portion principale obtenue dans la première opération, est rectifié et fournit un liquide incolore, à odeur d'essence d'anis, bouillant à 126-127° sous 14 mm. et se solidifiant par refroidissement. Le rendement est de 85 0/0 par rapport au rendement théorique.

Purifié à nouveau par cristallisations successives dans l'alcool, le produit obtenu se présente sons forme de paillettes fusibles à 30°.

Analyse. — 1° matière, 0gr,234; AgBr, 0gr,2075; 2° matière, 0gr,2078; CO^2, 0,432; H^2O, 0,0983. — Trouvé : Br 0/0, 37,74; C 0/0, 56,70; H 0/0, 5,26. — Calculé pour $C^{10}H^{11}Br$: Br 0/0, 37,91; C 0/0, 56,88; H 0/0, 5,21.

On a en outre :

$$d_4^{31} = 1,282 \; ; \; n_D^{31} = 1,580 \; ; \; \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 54,77 \; ;$$

calculé pour $C^{10}H^{11}Br$ avec 4 doubles liaisons : $R_m = 52,08$.

Dérivé bromé du composé $C^{10}H^{11}Br$. — Traité par le brome, en solution chloroformique, le produit précédent fournit un bromure solide fondant à 78°.

Analyse. — 1° Matière, 0gr,235; AgBr, 0gr,3555; 2° matière, 0gr,287; CO^2, 0,341; H^2O, 0,077. — Trouvé : Br 0/0, 64,38; C 0/0, 32,40; H 0/0, 2,98. — Calculé pour $C^{10}H^{11}Br^3$: Br 0/0, 64,67; C 0/0, 32,35; H 0/0, 2,96.

Constitution du composé éthylénique $C^{10}H^{11}Br$. — Le produit solide obtenu en déshydratant le para-bromophényl-propylcarbinol par le bisulfate de potassium, est bien constitué par le para-bromo-Δ_1-buténylbenzène. En effet :

1° En le traitant à froid, en solution hydro-alcoolique, par du permanganate à 5 0/0, il se développe par agitation une odeur d'aldéhyde para-bromobenzoïque, et lorsque l'oxydation est terminée, an isole facilement de l'acide para-bromobenzoïque fondant à 251°.

2° Il réagit sur le magnésium, en présence d'éther anhydre, pour donner un dérivé organo-magnésien normal (voir 2e partie de ce travail); celui-ci, traité par l'eau, fournit du Δ_1-buténylbenzène bouillant à 80° sous 12 mm. et caractérisé par son dibromure fondant à 70°.

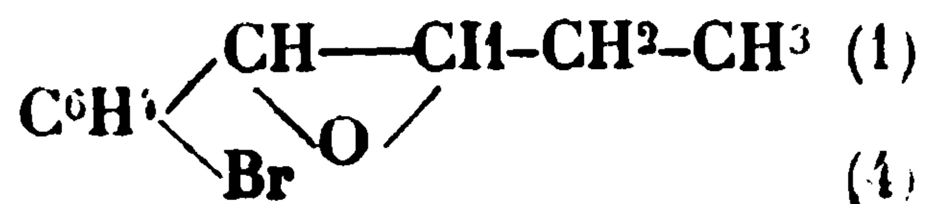
B). *Déshydratation du para-bromophényl-propylcarbinol par l'anhydride phosphorique.*

La déshydratation par l'anhydride phosphorique qui, dans le cas des para-bromophényl-méthylcarbinol et para-bromophényl-éthyl-carbinol donne des résultats excellents, ne convient plus pour la préparation du para-bromo-Δ_1-butéuylbenzène.

L'opération, effectuée dans les mêmes conditions, fournit un produit dont une portion assez importante bout au-dessous de 125° sous 14 mm. et ne se solidifie pas par refroidissement.

il se produit vraisemblablement une transposition, et la substance obtenue est constituée par un mélange de para-bromo-Δ_1-buténylbenzène et d'un isomère à point d'ébullition moins élevé. A l'appui de cette hypothèse, j'indiquerai qu'il a été signalé déjà que l'anhydride phosphorique peut produire, dans certains cas des déplacements de radicaux (16).

Oxyde du para-bromo-Δ_1-buténylbenzène



A été obtenu en traitant 15 gr. de para-bromo-Δ_1-buténylbenzène par une solution chloroformique d'acide perbenzoïque titrant 1gr,4 d'oxygène actif et refroidie au voisinage de 0°. Le mélange abandonné ensuite à la température ordinaire pendant 24 heures fournit, après le traitement habituel, l'oxyde d'éthylène avec un

(16) BLAISE, et HERMANN, *C. R.*, 1908, t. 146, p. 1326.

rendement de 75 0/0. C'est un liquide incolore bouillant à 138° sous 12 mm.

Analyse. — 1° matière, 0gr,1785; AgBr, 0gr,1468; 2° matière, 0gr,2115; CO^2, 0,4079; H^2O, 0,0930. — Trouvé : Br 0/0, 35,00; C 0/0, 52,60; H 0/0, 4,88. — Calculé pour $C^{10}H^{11}OBr$: Br 0/0, 35,23; C 0/0, 52,87; H 0/0, 4,84.

On a en outre :

$$d_4^{15} = 1,362; \quad n_D^{15} = 1,557.$$

TABLEAU COMPARATIF DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES DÉRIVÉS ÉTHYLÉNIQUES PARA-BROMÉS OBTENUS.

Dérivé	Point de fusion	Point d'ébullition sous 12 mm.	Densité	Indice de réfraction	Réfraction moléculaire		
					trouv.	calc.	écart
p-Bromostyrolène	liquide	87-88°	$d_4^{18} = 1,404$	$n_D^{18} = 1,599$	44,61	42,84	1,77
p-Bromo-propénylbenzène	35°	110°	$d_4^{36} = 1,332$	$n_D^{36} = 1,590$	49,86	47,46	2,40
p-Bromo-allylbenzène	liquide	96°	$d_4^{15} = 1,324$	$n_D^{15} = 1,559$	48,04	47,46	0,58
p-Bromo-Δ_1-buténylbenzène	30°	125°	$d_4^{31} = 1,282$	$n_D^{31} = 1,580$	54,77	52,08	2,69
p-Bromo-Δ_3-buténylbenzène	liquide	111°	$d_4^{13} = 1,275$	$n_D^{13} = 1,553$	52,89	52,08	0,81

En comparant les propriétés physiques de ces différents composés on observe, conformément à la règle générale, que ceux qui possèdent la double liaison en Δ_1 se distinguent :

1° Par un point de fusion et un point d'ébullition élevés. Ainsi, le para-bromo-propénylbenzène et le para-bromo-Δ_1-buténylbenzène sont solides, et fondent, le premier à 35°, le second à 30°, tandis que le para-bromo-allylbenzène et le para-bromo-Δ_3-buténylbenzène sont liquides à la température ordinaire. Pour les points d'ébullition, on trouve entre les isomères une différence de 14°, et on voit que le para-bromo-Δ_3-buténylbenzène bien qu'il possède un groupement CH^2 de plus bout, sous 12 mm., à 1° seulement au-dessus de la température d'ébullition du para-bromo-propénylbenzène.

2° Par une forte densité et un pouvoir réfringent considérable; les mesures n'ont pas été effectuées à la même température; malgré cela le fait est ici très frappant.

3° Par une exaltation très marquée de la réfraction moléculaire : l'écart moyen pour les trois dérivés est en effet voisin de 2,3.

Ce phénomène, d'après Brühl (17) s'observe principalement avec

(17) BRÜHL, *D. ch. G.*, 1907, t. 40, p. 878, 1153.

les molécules possédant un système de doubles liaisons conjuguées ; dans le cas des dérivés éthyléniques du benzène, il admet que la double liaison de la chaîne latérale peut entrer en conjugaison avec une double liaison du noyau, pour donner un système *actuellement conjugué*.

De plus, Auwers a constaté que la présence dans de tels composés, d'un groupement -CH^3 en para, augmentait encore cette exaltation, il est possible que l'atome de brome existant sur le noyau des dérivés, ci-dessus envisagés, exerce une action dans le même sens.

(Clermont-Ferrand, laboratoire de Chimie générale.)

N° 8. — Le cholestérol et ses relations avec les terpènes; par E. MONTIGNIE.

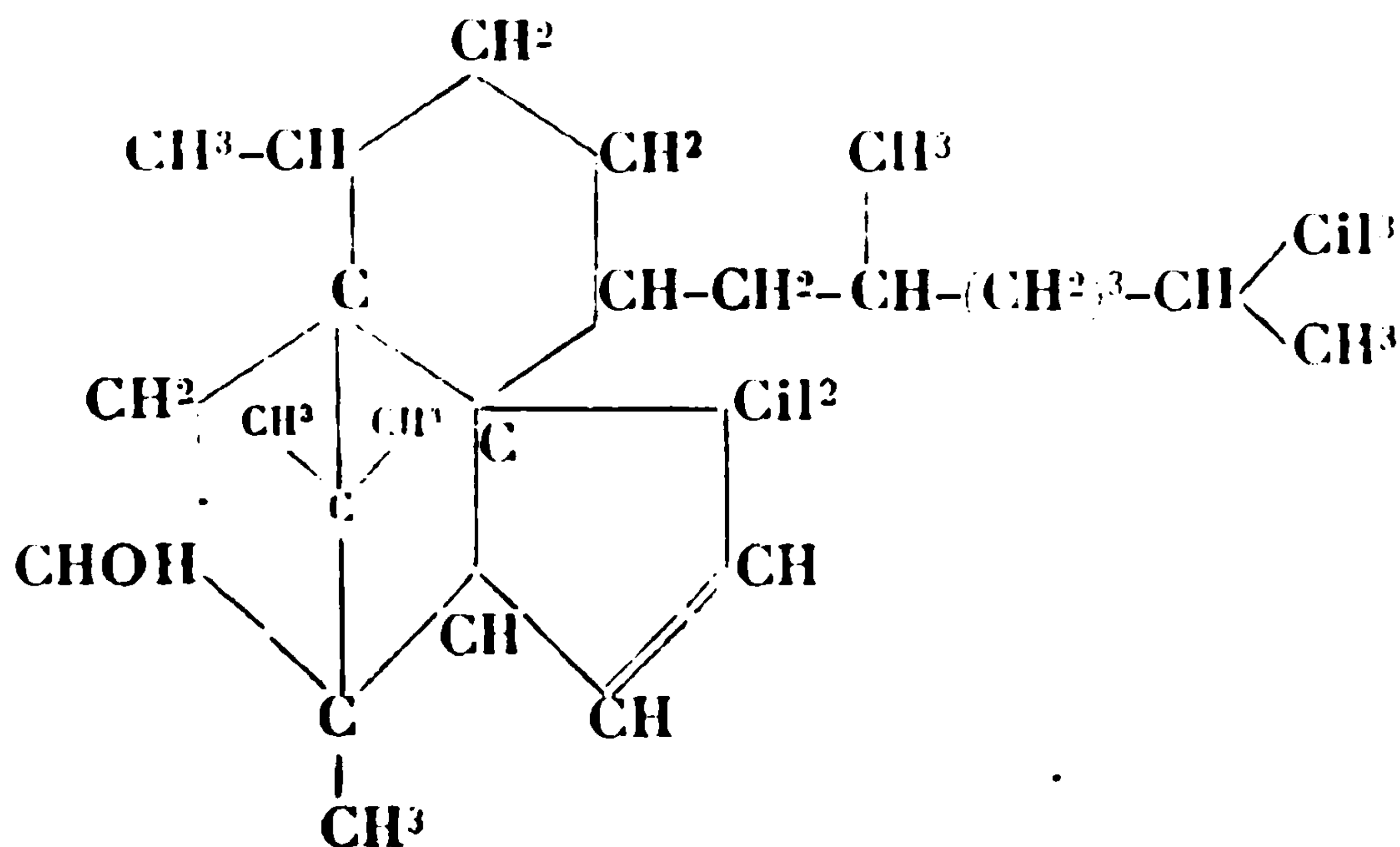
(16.11.1928.)

Certains auteurs considèrent encore le cholestérol comme un terpène complexe, leurs assertions reposent cependant sur des bases bien fragiles. J'en résume ici quelques-unes. D'abord celles que j'ai déjà indiquées dans ma thèse de Doctorat (6).

1° La bromuration à satiété du cholestérol effectuée par Schroetter (7) a fourni de l'acide bromhydrique, un monobromure, un hexabromure et du dihydrocholestérol, comme dans le cas de certains terpènes.'

2° Windaus et Dalmer (10), par action de l'acide azotique fumant sur le cholestérol obtiennent le choiestanonol. L'anhydride chromique donne la cholestane-dione qui, par oxydation plus énergique, conduit à l'acide bibasique $C^{27}H^{42}O^5$. On aurait donc affaire, dit Windaus, à deux groupements l'un $C^{20}H^{32}$. l'autre $C^{17}H^{12}O$ ce qui donnerait une grande analogie de constitution avec celle des terpènes.

3° J. V. Steinle et Kahlenberg (9), à propos de la réaction du pentachlorure d'antimoine sur le cholestérol disent que certains terpènes et composés analogues donnent les mêmes réactions de colorations. Se basant sur ce fait, ils modifient la formule de Windaus en lui donnant une structure camphane que voici :



Nous avons dit combien ces conclusions semblaient prématurées.

1° En ce qui concerne la réaction de Steinle, non seulement elle se produit avec les terpènes mais aussi avec certains acides gras non saturés. D'autre part, les terpènes devraient donner la réaction de Libermann comme le fait le cholestérol.

Les essais que nous avons effectués avec le pinène, le camphre, le bornéol (pour ne citer que ceux-là) ont été négatifs.

2° Nous avons montré, pages 96-97 Thèse (6), que le cholestérol, traité par l'acide sulfurique-acétique, donne le β-cholestérylène.

Cette réaction appliquée aux terpènes conduit à une isomérisation :

Ex. Dihydromyrcène → Cyclodihydromyrcène

ou à un produit d'hydratation comme dans la série du pinène et du camphène :

Ex. Pinène → α-Terpinéol
Camphène → Isobornéol

Rien de semblable ne se produit avec le cholestérol.

Si on fait agir l'acide formique concentré nous n'obtenons que du formiate de cholestérol, alors que dans les mêmes conditions cet acide produit une isomérisation avec certains terpènes.

Nous avons essayé récemment l'action de l'anhydride phtalique. Ce composé transforme les alcools sesquiterpéniques en leurs carbures correspondants.

3 gr. de cholestérol fondus avec 2 gr. d'anhydride et maintenu à 220° pendant 1/2 heure ont donné, après reprise à l'alcool à 95° bouillant, le phtalate de cholestérol F. 157°, se laissant facilement saponifier par KOH alcoolique. Je n'ai observé aucune formation de carbure.

Nous pouvons, par conséquent, affirmer que les stérols en général forment à eux seuls une classe particulière de composés comme nous avons les classes des glucosides, des alcaloïdes, des terpènes, des anthocyanes, etc.

Ce n'est pas parce que dans certaines réactions on a obtenu des produits résinoïdes ou que le cholestérol possède une chaîne isopropylique et une double liaison (qui semble fournir des réactions semblables à celles des terpènes), que l'on peut dire que le cholestérol a des liens de parenté avec les terpènes. Ces raisons sont nettement insuffisantes.

Les considérations que je viens d'indiquer peuvent se compléter par les différents résultats obtenus dans les diverses distillations tentées sur le cholestérol :

1. Distillation sèche dans un courant de CO^2........................ Fischer et Treibs (4).	Pseudocholestène : $C^{27}H^{46}$. Cholesténone : $C^{27}H^{44}O$. Carbures de dédoublement.

2. Distillation en présence de platine sons pression réduite....... Fischer et Treibs (4).	$C^{15}H^{12}$. $C^{18}H^{14}$. Styrolène. Naphtalène. Acétylène. Hydrogène.
3. Distillation en présence de palladium ou de charbon palladié.... Diels et W. Gädke (1).	Chrysène et les carbures de dédoublement : C^3H^8, C^2H^6, CH^4.
Mautner et Suida (5).	Styrolène. Naphtalène.
4. Distillation en présence de chlorure d'aluminium.............. Zelinsky (11).	Hexane. Heptane. Diméthylcyclohexane. Méthylcyclohexaue. Carbures supérieurs.
5. Distillation avec zinc en poudre.. Fauth (3).	En présence d'H : C^7H^8. En présence d'H sous 10^{mm} : α-cholestérylène.
6. Distillation avec sélénium en poudre........................ Diels et W. Gädke (2).	$C^{18}H^{16}$. $C^{25}H^{24}$.
7. Chlorure de cholestérol .... Diels et Gädke (2).	Octane. Octène. $C^{19}H^{28}$ qui, avec le noir de Pd, donne le chrysène et les autres carbures.
8. Acide de Diels $C^{24}H^{44}O^4$..........	Traces de naphtalène.
9. Acide $C^{26}H^{44}O^2$ + sélénium eu poudre........................ Diels et Gädke (2).	$C^{24}H^{26}$ à propriétés voisines de $C^{25}H^{24}$.

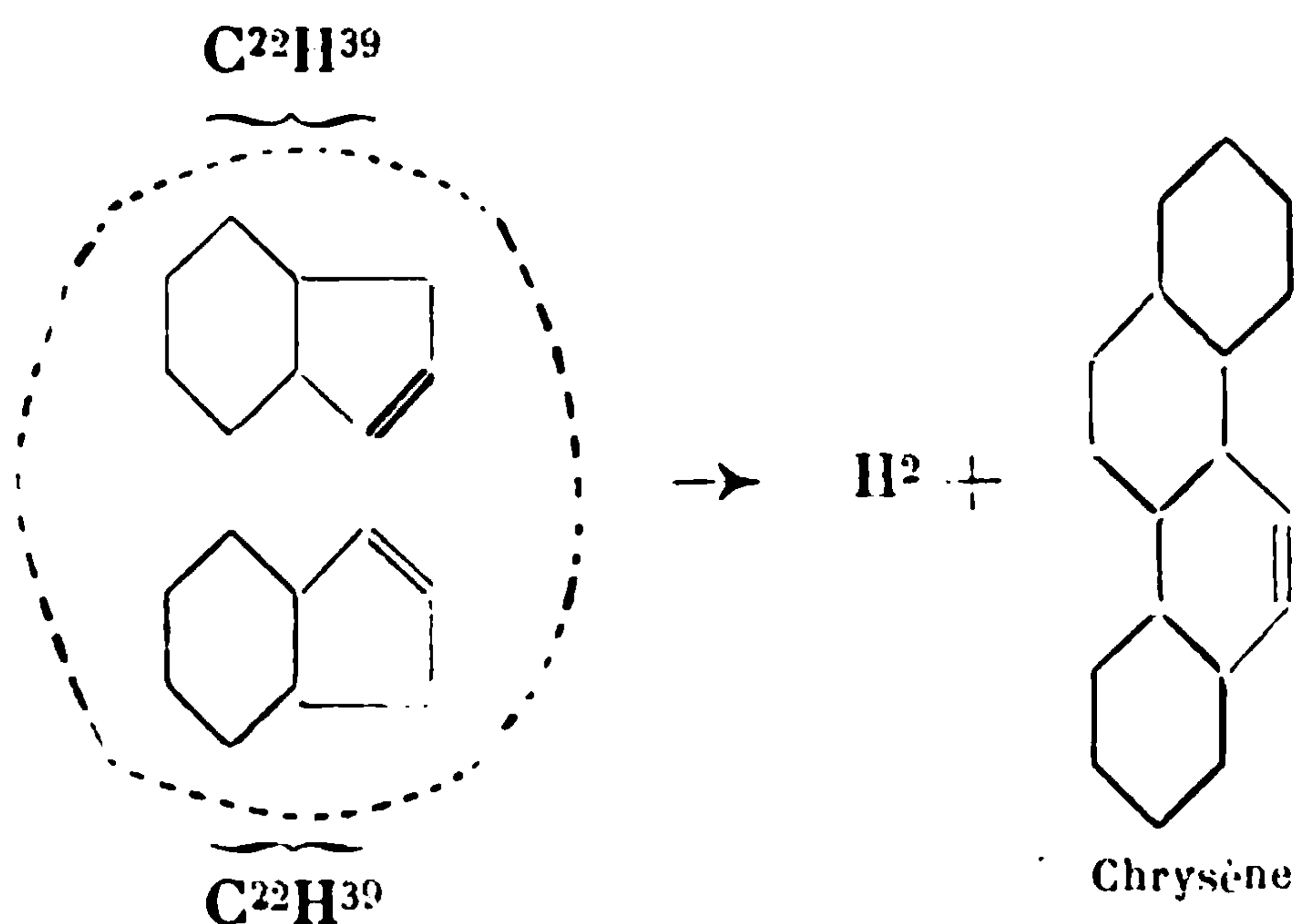
Par ce résumé des diverses distillations, nous pouvons dire que les différents auteurs ont réussi à grand'peine dans la majeure partie des cas à scinder le noyau du cholestérol et à le dédoubler en produits simples de constitution bien connue.

A part le chrysène $C^{18}H^{12}$ de la réaction 3 et les carbures $C^{18}H^{14}$ de la réaction 2, $C^{18}H^{16}$ de la réaction 6, $C^{19}H^{28}$ de la réaction 7 qui semblent être des dérivés du chrysène, les autres composés sont

tous des produits de désagrégation de la molécule jusqu'aux carbures les plus simples C^3H^8, C^2H^6, CH^4.

Si on admet le schéma indénique de Windaus, on peut supposer que la décomposition du cholestérol en chrysène et carbures homologues s'effectue de la façon suivante :

2 molécules de cholestérol contenant chacune un noyau indène s'uniraient suivant le schéma ci-dessous, les 2 noyaux se condenseraient en formant du chrysène (le chrysène se formant par action de la chaleur sur l'indène : $2C^9H^8 = C^{18}H^{12} + 2H^2$) :



H^2 libéré dans la réaction ferait cracking pour les carbures restants et les dédoublerait en produits plus simples jusque CH^4.

La même reaction aurait eu lieu pour le pétrole dans lequel ou a retrouvé du cholestérol. Steinkoff (8), Zelinsky (11) : Théorie organique de la genèse des pétroles.

De ces considérations, nous pouvons déduire que le cholestérol semble répondre aux formules bien connues de Windaus ou de Wieland mais non à celles qui voudraient lui assigner une structure terpénique notamment la formule de Steinle et Kahlenberg.

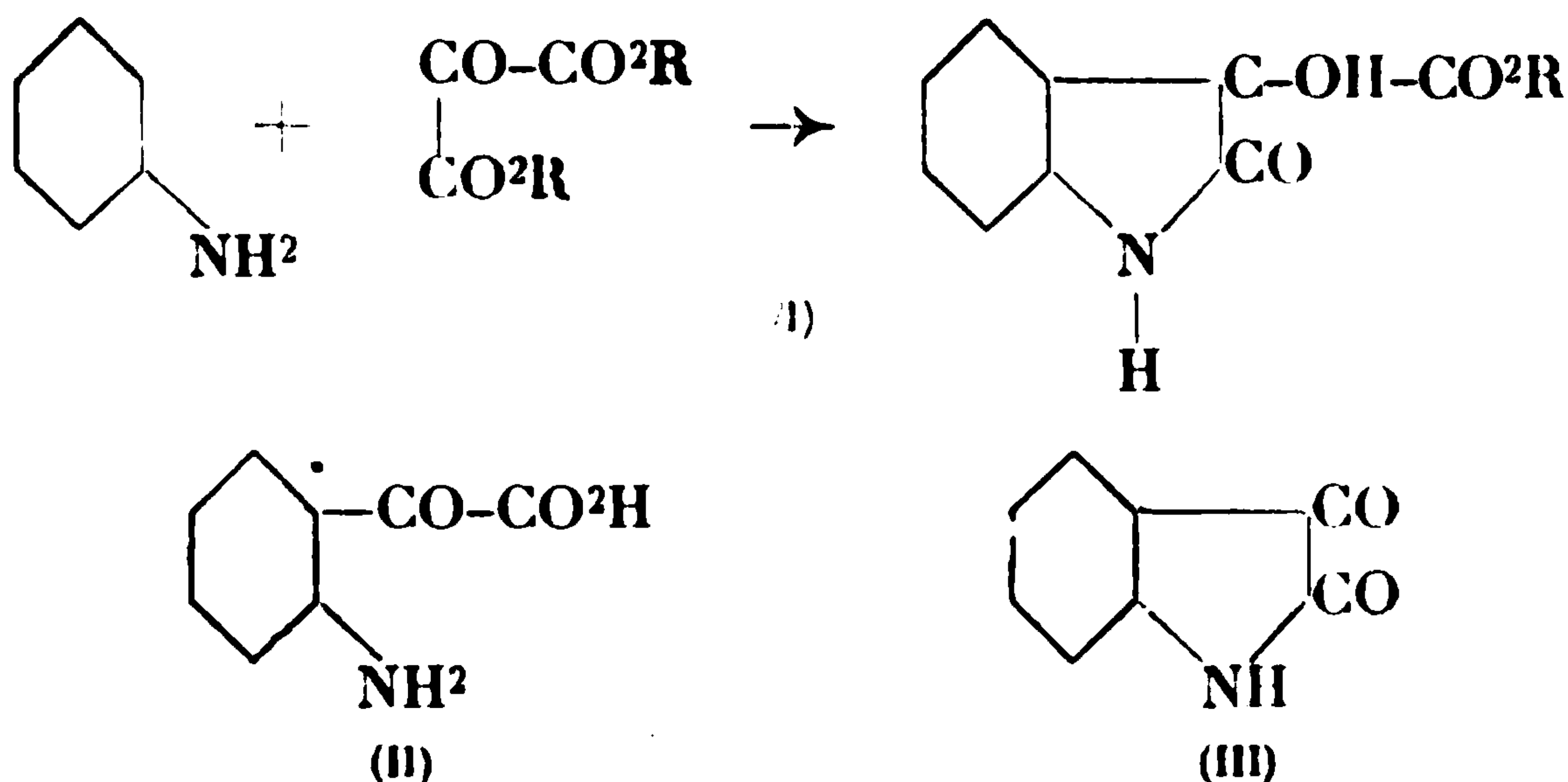
BIBLIOGRAPHIE

1. DIELS et GADKE, *D. ch. G.*, 1927, t. **60**, p. 140146.
2. DIELS et GADKE, *Ann. Chem.*, 1927, t. **459**, p. 126.
3. FAUTH, *Mon. f. Chem.*, 1926, t. **47**, 251-258.
4. FISCHER et TREIBS, *Ann. Chem.*, 1926, t. **446**, p. 241-259.
5. MAUTNER et SUIDA, *Mon. f. Chem.*, 1896, t. **17**, p. 42.
6. MONTIGNIE, Thèse de Doctorat en pharmacie, 1927.
7. SCHROETTER, *Mon. f. Chem.*, 1923, t. **24**.
8. STEINKOPF, *D. ch. G.*, 1927, t. **60**, p. 2609.
9. STEINLE et KAHLENBERG, *Journn. biol. Chem.*, 1926, t. **67**, p. 425-467.
10. WINDAUS et DALMER, *D. ch. G.*, 1905, t. **36**.
11. ZELINSKY, *D. ch. G.*, 1927, t. **60**, p. 1793-1800.

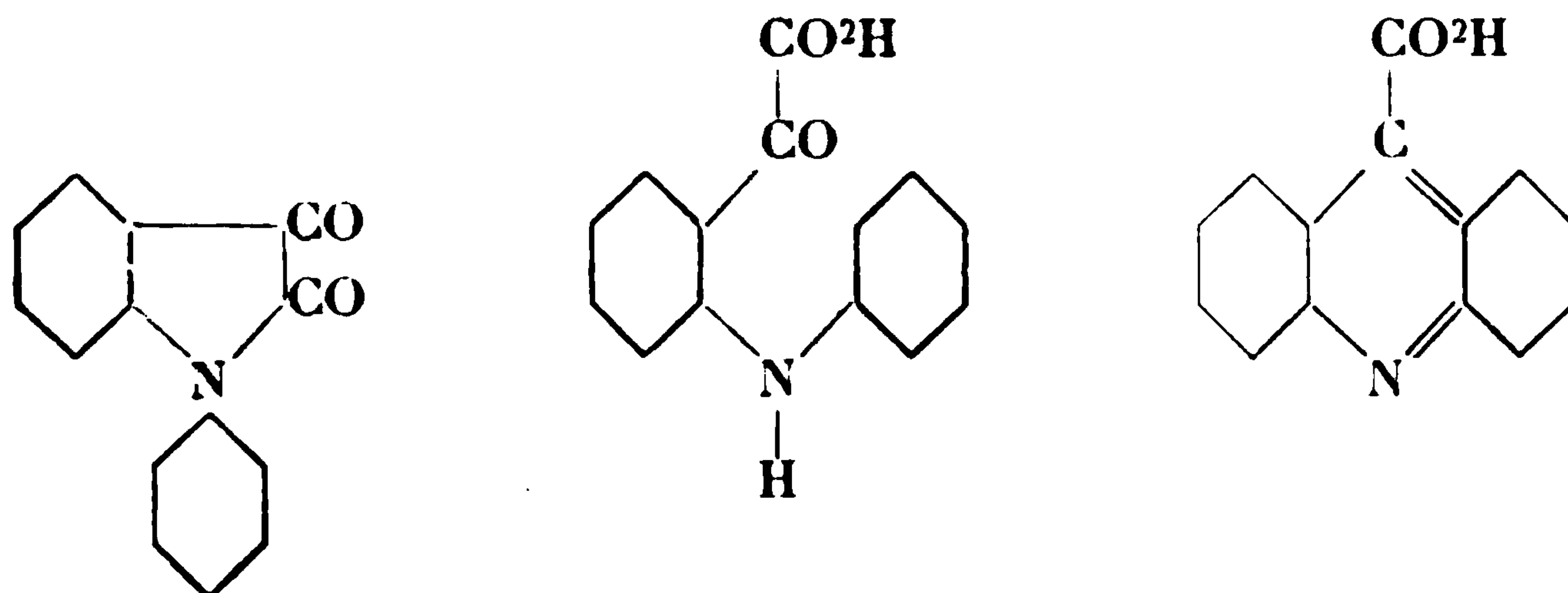
N° 9. — N-arylisatines et acides acridine-méso-carboniques isomères; par Joseph MARTINET et André DANSETTE.

(7.11.1928.)

Une amine aromatique condensée avec les éthers mésoxaliques fournit un éther dioxindol-carbonique (I). Ce dernier, traité par un alcali en présence d'air, se saponifie, se décarboxyle et s'oxyde. On obtient ainsi à l'état de sel l'acide isatique correspondant (II). Par simple acidulation et chauffage, on forme l'isatine qui ppte (III) (1);



Or P. Friedländer et K. Kunz (2), d'une part, R. Stollé (3), d'autre part, ont montré que les isatines N-arylées soumises à l'action des solutions alcalines, donnaient non seulement le produit de décyclisation, l'acide isatique, mais que la réaction allait lacilement plus loin dans certains cas et qu'on constatait une nouvelle cyclisation en acide acridine-méso-carbonique :



On pouvait se demander si la saponification oxydante des éthers dioxindol-carboniques en milieu alcalin permettait de s'arrêter au stade isatine, ou si celle-ci se trouvait immédiatement transformée en acide acridine-méso-carbonique.

(1) A. Guyot et J. Martinet, *C. R.*, 1913, t. **156**, p. 1625.
(2) P. Friedlander et K. Kunz, *D. ch. G.*, 1922, t. **55**, p. 1597.
(3) R. Stolle, *J. pr. Ch.* (2), 1922, t. **105**, p. 137.

Nous avons donc étudié la synthèse de la N-phényl-β-naphtisatine (ou 1-phényl-4.5-benzo-isatine) au moyen de la phényl-β-naphtylamine et du mésoxalate d'éthyle et nous avons montré que, dans ce cas, suivant les conditions, on pouvait arriver, par saponification oxydante, soit à la N-phényl-β-naphtisatine, soit à l'acide benzacridine-méso-carbonique. On peut donc, à volonté, arrêter l'action de l'alcali au stade intermédiaire.

Mais il se pourrait qu'avec d'autres matières premières la cyclisation en acides acridine-méso-carboniques soit plus facile et nous nous proposons d'étudier ultérieurement, par l'emploi des produits de condensation de la di-β-naphtylamine avec les éthers mésoxaliques la possibilité de synthèse de la N-β-naphtyl-β-naphtisatine par cette méthode.

Résumé de la recherche.

La N-phényl-β-naphtylamine nécessaire à ce travail a été préparée par action de l'auiline sur le β-naphtol en présence d'iode (4).

Cette amine se condense avec le mésoxalate d'éthyle, soit par simple chauffage des deux substances au bain d'huile, soit par ébullition de leur solution dans l'acide acétique. Dans l'un et l'autre cas, il se forme avec de bons rendements le 1-phényl-benzo-4.5-dioxindol-3-carbonate d'éthyle (I), cristaux massifs blancs F. 171°. Son dérivé acétylé obtenu à l'aide d'anhydride acétique est en cristaux blancs F. 177°.

Le dioxindol correspondant (III), aiguilles microscopiques feutrées F. 95-102°, a été obtenu, soit par saponification de l'éther dioxindol-carbonique à l'abri de l'air, soit par réduction de la N-phényl-β-naphtisatine par l'hydrosulfite de soude. Il fournit lui-même un dérivé acétylé (IV) F. 150°. Ce dernier s'obtient aussi avec facilité par réduction de la N-phényi-β-naphtisatine par l'hydrosulfite au sein de l'anhydride acétique.

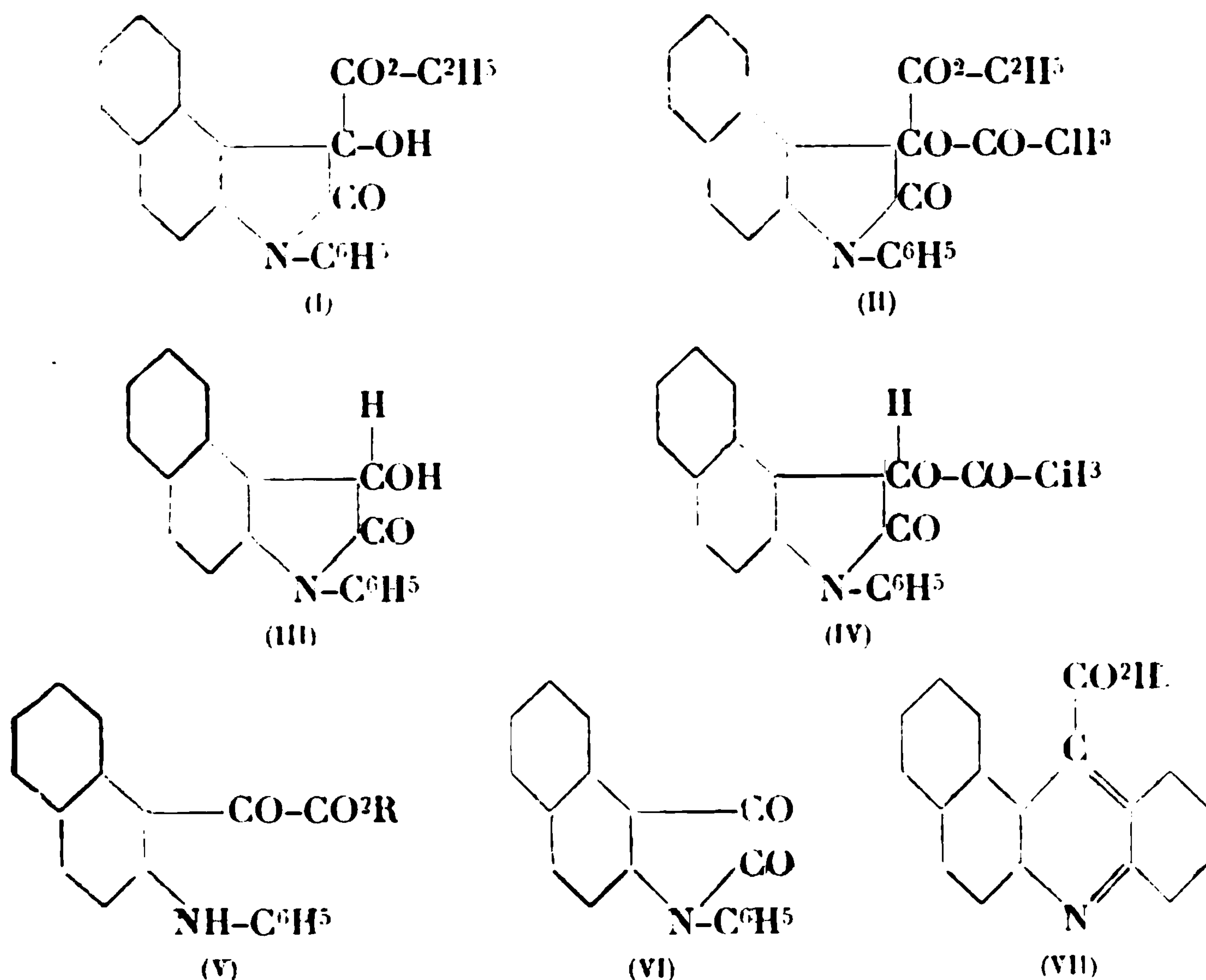
L'oxydation à l'air en milieu alcalin du dioxindol fournit la N-phényl-β-naphtisatine. Mais pour cette préparation il est inutile d'isoler le N-phényl-β-naphtodioxindol; il suffit de saponifier par les alcalis le N-phényl-4.5-benzo-dioxindol-3-carbonate d'éthyle en présence d'air. Il se forme tout d'abord, à l'état de sel, l'acide isatique, qui dans le cas particulier est l'acide phényl-amino-2-naphtyl-1-glyoxylique (V). La solution du sel acidulée met en liberté l'acide correspondant trop instable pour être isolé, car il se transforme en quelques secondes en 1-phényl-4.5-benzo-isatine antérieurement préparée par Stollé (5), à l'aide de la phényl-β-naphtylamine et du chlorure d'oxalyle, aiguilles rouges F. 227°. Cette isatine a été caractérisée par sa phénylhydrazone, cristaux orangés F. 195°. On a également isolé un certain nombre de sels de l'acide phényl-amino-2-naphtyl-1-glyoxylique tels que ceux de potassium, de cuivre et de plomb. Mais comme l'acide lui-même, ces sels sont très instables et semblent déjà décomposés par le gaz carbonique

(4) E. KNOEVENAGEL, *J. pr. Ch.* (2), 1914, t. 89, p. 1.
(5) R. STOLLÉ, *J. pr. Ch.* (2), 1922, t. 105, p. 137.

de l'air qui régénère l'isatine. Pourtant le sel de potassium qui cristallise avec trois molécules d'eau a pu être analysé.

Si l'acide phénylamino-2-naphtyl-1-glyoxylique reste trop longtemps en solution alcaline, surtout à chaud, il se transforme en acide benzo-1.2-acridine-9-carbonique (VII) (6), dont nous avons préparé et analysé les sels de potassium, de cuivre et de plomb. L'acide est d'ailleurs reprécipité de ses sels de potassium et de baryum par un courant de gaz carbonique.

L'acide benzo-acridine-mésocarbonique nous a conduit à la benzo-acridine, encore appelée naphtacridine ou β-chrysidine, par chauffage avec la chaux sodée. Cette base a été identifiée par son point de fusion avec la β-chrysidine préparée par F Ullmann et C. Baezner (7) :



Description des expériences.

1. *Phényl-1-benzo-4.5-dioxindol-3-carbonate d'éthyle.* — Cet éther provient de la condensation du mésoxalate d'éthyle avec la N-phényl-β-naphtylamine : F. 108°.

a) Condensation par simple fusion des deux constituants : Dans un ballon on chauffe, pendant 20 minutes environ, au bain d'huile à 150°, un mélange d'un dixième de molécule de N-phényl-

(6) R. Stoll, *J. pr. Ch.* (2), 1922, t. 105, p. 137.
(7) F. Ullmann et C. Baezner, *D. ch. G.*, 1902, t. 35, p. 2670.

β-naphtylamine soit 22gr,9 et un dixième de molécule de mésoxalate d'éthyle anhydre, soit 18 gr. au lieu de 17gr,4. Il se dégage de l'alcool éthylique. En chauffant plus longtemps et à plus haute température, les produits obtenus sont plus colorés. Le produit obtenu est dissout, à l'ébullition, dans 200 cc. d'alcool. Il cristallise abondamment par refroidissement. On l'essore et le lave sur l'essoreuse avec un peu d'alcool. La coloration du produit passe du brun au blanc rosé sale. Il fond à 168°. Une seconde cristallisation donne une substance finement cristallisée fondant à 171°, une troisième cristallisation n'élève plus le point de fusion. Le produit est blanc après la seconde cristallisation.

b) Condensation en présence d'acide acétique : On chauffe à l'ébullition un centième de molécule de mésoxalate d'éthyle et un centième de molécule de N-phényl-β-naphtylamine dans 5 cc. d'acide acétique. Le produit de condensation cristallise par refroidissement. On l'essore et le lave sur essoreuse à l'aide de 20 cc. d'alcool. Le rendement augmente avec la durée d'ébullition :

5 minutes	60.5 0/0
20 —	63.4
60 —	73.5

Tous les produits obtenus fondent à 171°, mais leur coloration croît avec la durée de chauffage. Le dernier produit est brunâtre.

Propriétés : Petits cristaux massifs blancs, F. 181°. L'alcool à froid en dissout 8 0/0, à l'ébullition 36 0/0 environ. Ils sont solubles dans l'éther, l'acide acétique. La solution dans l'acide sulfurique concentré est bleu intense.

Analyse. — Subst., 0gr,2050 ; CO^2, 0gr,5425 ; H^2O, 0gr,0976. — Calculé pour $C^{21}H^{17}O^4N$. C 0/0, 72,61 ; H 0/0 4,89. — Trouvé : C 0/0, 72.28 ; H 0/0, 5.28.

II. *3-Acétyl-1-phényl-4.5-benzo-dioxindol-3-carbonate d'éthyle*. — On fait bouillir, pendant une demi-heure, 3gr,47 d'éther dioxindol-carbonique avec 5 cc. d'anhydride acétique. On laisse refroidir la solution jaunâtre. Rien ne dépose par refroidissement. Par addition d'eau il se forme une huile qui cristallise très rapidement en un produit blanc. On isole 3gr,7 de ce produit, ce qui correspond à un rendement de 95 0/0. Ce produit brut fond à 175°. Cristallisé successivement dans l'acide acétique aqueux et l'alcool il fond à 177°. Le produit est très soluble dans l'acide acétique même froid, très soluble dans l'alcool chaud, moins dans l'alcool froid, peu soluble dans l'éther même bouillant. Il donne avec l'acide sulfurique à 66° B une coloration vert foncé.

Analyse. — Subst., 0gr,2061 ; CO^2, 0gr,5330 ; H^2O, 0gr,0990. — Calculé pour $C^{23}H^{19}O^5N$: C 0/0, 70,95 ; H 0/0, 4,88 — Trouvé : C 0/0, 70,52 ; H 0/0, 5.33.

III. *Phényl-1-benzo-4.5-dioxindol*. — On dissout à l'abri de l'air, soit dans un courant de gaz d'éclairage et au bain-marie 1/200 de molécule de N-phényl-β-naphtodioxindol-carbonate d'éthyle, c'est-à-

dire 1.735 dans 4/200 molécule de potasse, c'est-à-dire $0^{gr},8$ dissoute dans 50 cc. d'eau bouillie. La dissolution assez difficile se fait avec légère coloration jaune. Le dioxindol est précipité de sa dissolution alcaline par un léger excès d'acide chlorhydrique c'est-à-dire par 1 centimètre cube d'acide concentré étendu de 50 cc. d'eau bouillie. Le dioxindol blanc rosé précipite. La couleur rosée est due vraisemblablement à des souillures d'isatine. Le produit essoré, séché dans le vide, en présence d'acide sulfurique pendant 48 heures, fond peu nettement entre 95 et 102° en se colorant en rouge.

On peut aussi réduire la N-phényl-β-naphtisatine par l'hydrosulfite de soude en milieu neutre (alcool). On fait bouillir au bain-marie 1/200 de molécule de N-phényl-β-naphtisatine ($1^{gr},375$) $3^{gr},3$ d'hydrosulfite et 10 cc. d'alcool à 80°. On attend le passage du rouge au jaune. On abandonne la solution au refroidissement et le dioxindol cristallise en un ieutrage d'aiguilles microscopiques blanches qu'on essore et lave abondamment à l'eau bouillie chargée d'un peu de gaz sulfureux, de manière à dissoudre les sels minéraux. Les cristaux séchés dans le vide en présence d'acide sulfurique ou à l'étuve au-dessous de 45° fournissent un produit qui fond à 90° environ.

Ce dioxindol est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, mais s'altère dans ces solvants. Il s'altère de même si on chauffe pendant une heure à 60-70°, en rougissant. Il donne avec l'acide sulfurique à 66° B une coloration roux mordoré peu caractéristique. Traité à l'air par la potasse à 2 0/0 il fournit l'isatine.

IV. *3-Acétyl-1-phényl-4.5-benzo-dioxindol.* — La saponification du phényl-1-benzo-4.5-dioxindol-3-carbonate d'éthyle acétylé ne conduit pas à l'acétyl-dioxindol correspondant, mais à l'isatine. La réaction est sensiblement immédiate avec la potasse à 20 0/0. Par contre le phényl-benzo-dioxindol s'acétyle directement avec facilité par l'anhydride acétique. Il peut d'ailleurs encore s'obtenir par réduction de la phényl-benzo-4.5-isatine par l'hydrosulfite de soude en présence d'anhydride acétique.

Acétylation directe : 1/500 de molécule de N-phényl-β-naphtodioxindol, c'est-à-dire 0.550 sont chauffés avec trois fois la proportion moléculaire d'anhydride acétique, un gramme d'hydrosulfite et trois gouttes d'eau. Le produit passe du rouge orangé au jaune. On ajoute de l'eau; il précipite des flocons blancs qui fondent après lavage à 90°, puis après une cristallisation dans l'alcool se colorent en acajou et fondent à 150°. Le rendement est de 94 0/0.

Réduction acétylante de la phényl-1-benzo-4.5-isatine. On mélange 1/200 de molécule d'isatine, c'est-à-dire $1^{gr},36$, $2^{gr},5$ d'hydrosulfite de soude, 8 cc. d'anhydride acétique et 1 cc. d'eau. La solution rouge intense se décolore si on ajoute de l'eau. On chauffe un peu pour achever la réaction. On ajoute 200 cc. d'eau. Le produit précipite sous forme de flocons blancs qui, essorés, sont lavés jusqu'à disparition de l'odeur d'anhydride acétique. Après séchage on recueille $1^{gr},5$ du dioxindol acétylé. Le rendement est de 95 0/0 en produit fondant à 86°. Une première cristallisation dans l'alcool élève le point de fusion à 146-147°, une deuxième à 149-150°, et une troisième ne l'élève plus. Le rendement est finalement de 65 0/0. Le

produit recristallisé a une teinte acajou, alors que le produit brut est parfaitement blanc. Il est soluble dans l'acide acétique en rougissant fortement, dans l'alcool en rougissant un peu. La solubilité dans l'alcool chaud est de 10 0/0, dans l'alcool froid de 3.4 0/0. Il est difficilement saponifiable par la potasse. Il donne avec l'acide sulfurique à 66° B une coloration rose violet peu caractéristique devenant plus foncée par chauffage.

Analyse. — Subst., 0gr,1991; CO^2, 0gr,5515; H^2O, 0gr,0910. — Calculé pour $C^{20}H^{15}O^3N$: C 0/0, 75,71; H 0/0, 4,73. — Trouvé : C 0/0, 75,58; H 0/0, 5,11.

V. *1-Phényl-4.5-benzo-isatine*. — On dissout dans un ballon de 2 litres et au bain-marie le plus rapidement possible, un peu plus de 1/50 de molécule de dioxindoi-carbonate d'éthyle pur, soit 7 gr. au lieu de 6gr,94, finement pulvérisé pour hâter la dissolution, dans 350 cc. de potasse ou de soude à 2 0/0. La solution jaunit puis brunit et diminue ensuite peu à peu de coloration. On agite vivement jusqu'à virage complet au jaune citron.

Il faut que l'opération n'ait pas duré plus d'un quart d'heure. Ces conditions de vitesse et de dilution ont pour but d'éviter la transformation en acide naphtacridine-méso-carbonique.

On ajoute à la solution jaune et froide de l'acide chlorhydriqne à 10 0/0. On a un précipité orangé rouge d'acide isatique et peut-être d'isatine. On lactamise par chauffage au bain-marie, le précipité devient d'un beau rouge intense et fond à 225°. Le rendement est de 96 0/0. Le produit est recristallisé dans 450 cc. d'alcool. On isole par refroidissement 4gr,05 d'isatine cristallisée en aiguilles rouges et fondant à 227°. Une deuxième et une troisième cristallisation ne font plus varier le point de fusion. L'alcool froid dissout 0.1 0/0 de ce produit et l'alcool chaud 1 0/0. Le produit est plus soluble dans l'acide acétique mais le rendement de cristallisation est inférieur. Il est soluble dans l'éther, le chloroforme et la benzine. SO^4H^2 à 66° B donne une coloration rouge intense.

VI. *Phénylhydrazone de la 1-phényl-4.5-benzo-isatine*. — On dissout dans 20 cc. d'acide acétique à l'ébullition 1/200 de molécule d'isatine, c'est-à-dire 1.36 et un peu plus de 1/200 de molécule de phénylhydrazine, c'est-à-dire 1gr,2 au lieu de 1gr,8. Le liquide rouge jaunit faiblement et abandonne par refroidissement des cristaux orangés qui fondent immédiatement à 196°, de même qu'après un lavage à l'eau et une cristallisation dans l'acide acétique. Après cette recristallisation on a obtenu 1gr,6 de produit, on a récupéré 0gr,2 des eaux-mères, le rendement est donc 99.2 0/0. Le rendement de cristallisation est de 88.8 0/0.

Cette phénylhydrazone est soluble dans l'acide acétique à chaud dans la proportion de 5 0/0 et à froid de 0.6 0/0. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau. Elle donne avec l'acide sulfurique à 66° B une belle coloration rouge sang brunissant rapidement.

Analyse. — Subst., 0gr,2066; CO^2, 0gr,5959; H^2O, 0gr,0951. — Calculé pour $C^{24}H^{17}ON^3$: C 0/0, 79,34; H 0/0, 4,60. — Trouvé : C 0/0, 78,70; H 0/0, 5,11.

VII. *2-Phénylamino-naphtyl-1-glyoxylates métalliques.* — Pour obtenir le sel de baryum on dissout $0^{gr},910$ de N-phényl-β-naphtisatine, c'est-à-dire 1/300 de molécule dans une solution de baryte contenant plus de 1/600 de molécule de ce corps soit $0^{g},3$. On élimine l'excès de baryte par le gaz carbonique. On a une solution de l'isatate cherché. Comme celui-ci est très soluble dans l'eau, il faut évaporer à sec pour l'obtenir à l'état d'une poudre jaune. Pratiquement on n'arrive pas à obtenir cet isatate de baryte à l'état pur, car il se transforme en isatine au contact du gaz carbonique. D'autre part, la N-phényl-β-naphtisatine se dissout difficilement dans la baryte; il faut opérer à chaud pendant une assez longue durée, conditions favorables à la formation de naphtacridine-méso-carbonate de baryum.

Le sel de potassium s'obtient par dissolution de $0^{gr},910$, soit 1/300 de molécule de N-phényl-β-naphtisatine dans 5 cc. de potasse à 30 0/0 à chaud. On observe la formation d'une huile noire, qui cristallise en aiguilles jaunes par refroidissement. On essore, lave à l'eau et sèche par un peu d'éther. Ce corps dissout dans l'eau donne l'isatine par addition d'un acide. La même transformation a lieu spontanément à l'air. Il cristallise avec 3 molécules d'eau.

Analyse. — Subst. cristallisée, $0^{gr},3849$; $H^{2}O$, $0^{gr},8535$. — Eau calculée pour $C^{18}H^{12}O^{3}NK, 3H^{2}O$: 14.30 0/0. — Trouvée : 13.89 0/0.

Analyse. — Subst. anhydre, $0^{gr},3314$; sulfate de potassium, $0^{gr},0855$. — K 0/0 Calculé pour $C^{18}H^{12}O^{3}NK$: 11,85. — Trouvé : 11.58.

Par double décomposition du N-phényl-β-naphtisatate de potassium en solution aqueuse avec différents réactifs, on a obtenu certains sels métalliques que l'on n'a pas analysés. Ils doivent être impurs; ils ont en effet été préparés à partir du sel de potassium, qui n'est pas rigoureusement pur. Ils paraissent d'ailleurs sensibles à l'action du gaz carbonique.

Le sel de plomb est un précipité jaune orangé, mais la nuance orangée peut être due à une petite proportion d'isatine. Il se transforme complètement en isatine avec le temps ou par simple chauffage.

La solution du sel de potassium additionnée d'une solution de chlorure cuivrique donne un précipité brun rougeâtre.

VIII. *Acide benzo-1.2-acridine-9-carboniqae ou acide β-chrysidine-mésocarbonique.* — On chauffe daus un ballon d'un litre, à l'ébullition, pendant 90 minutes, un centième de molécule de dioxindol-carbonate d'éthyle, c'est-à-dire $3^{gr},47$ avec 50 cc. de potasse à 10 0/0. L'éther dioxindol-carbonique se dissout en brun foncé, puis la solution jaunit par agitation à l'air au bout de 15 minutes environ. On chauffe encore pendant 75 minutes et on précipite l'acide naphtacridine-mésocarbonique de son sel de potassium par l'acide chlorhydriqne à 10 0/0 en excès. L'acide est essoré, lavé à l'alcool bouillant, séché. Il est jaune franc et s'obtient avec un rendement de 97 0/0.

D'autre part, la phényl-β-naphtisatine, dissoute dans la potasse à 10 0/0, puis chauffée 90 minutes à l'ébullition, se transforme inté-

gralement en naphtacridine-mésocarbonate de potassium qui, traité par l'acide chlorhydrique, fournit l'acide correspondant.

La formation de cet acide est favorisée par l'élévation de température, par la durée de chauffe et par la concentration de l'alcali. Le produit fond en se décomposant au-dessus de 300°. Il est un peu soluble dans l'acide acétique d'où il se précipite cristallisé. Il est insoluble dans l'alcool, l'eau et l'éther. Il donne avec l'acide chlorhydrique un chlorhydrate cristallisé jaune. Il est soluble dans la soude et la potasse dont la concentration ne dépasse pas 25 0/0. Contrairement à l'isatine correspondante il est soluble dans les carbonates alcalins en donnant des naphtacridine-mésocarbonates.

IX. *Benzo-1.2-acridine-9-carbonates métalliques.* — Le sel de potassium s'obtient en dissolvant à l'ébullition, dans 300 cc. d'eau, plus de 1/100 de molécule d'acide naphtacridine-mésocarbonique, soit 2gr.9 et 1/200 de molécule de carbonate de potasse, soit 0gr69. On se débarrasse de l'excès d'acide insoluble par filtration. Le filtrat est constitué par la solution aqueuse du sel cherché. Pour obtenir le sel anhydre on évapore 50 cc. environ de la solution, au bain-marie. La solution laissée au contact de l'air donne un précipité jaune d'acide naphtacridine-mésocarbonique. Il en est de même quand on fait passer un courant d'anhydride carbonique dans la solution. La solution traitée par l'acide chlorhydrique reprécipite l'acide naphtacridine-mésocarbonique.

Analyse. — Subst., 0gr,1544; sulfate de potassium, 0gr,0442. — K 0/0 calculé pour $C^{18}H^{10}NO^{2}K$: 12,54. — Trouvé : 12.84

résultat satisfaisant si on considère la difficulté d'obtention d'un produit pur.

Le sel de cuivre s'obtient par traitement de 75 cc. de la solution précédente de naphtacridine-méso-carbonate de potassium par un excès d'une solution de chlorure cuivrique à 2 0/0. On obtient un précipité vert d'eau du sel de cuivre. On l'essore, on le lave à grande eau et on le sèche à l'étuve à 110°. Le précipité de sel de cuivre laissé à l'air se décompose avec formation d'un précipité d'acide naphtacridine-méso-carbonique.

Analyse. — Subst., 0gr,2480. Poids de CuO, 0gr,032. — Cu 0/0 calculé pour $(C^{18}H^{10}O^{2}N)^{2}Cu$: 10,46. — Trouvé : 10,52.

Le sel de plomb se prépare par traitement de 75 cc. de la solution de naphtacridine mésocarbonate de potassium par un excès d'une solution de nitrate de plomb à 5 0/0. On a un précipité jaune serin de sel de plomb. On essore, on le lave à grande eau et on le sèche à l'étuve à 110°.

Analyse. — Subst., 0gr,187; poids de sulfate de plomb, 0gr,0694. — Pb 0/0 calculé pour $(C^{18}H^{10}O^{2}N)^{2}Pb$: 27.58. — Trouvé : 27.31(

On a aussi préparé, sans les analyser, les sels de zinc et de mercure qui sont également jaunes et celui d'argent de même teinte, mais noircissant à la lumière.

Le sel de baryum est soluble dans l'eau. Il se forme par dissolution de l'acide dans l'eau de baryte. Le gaz carbonique décompose

cette solution avec mise en liberté d'acide naphtacridine-méso-carbonique.

X. *Benzo-1.2-acridine ou β-chrysidine.* — On l'obtient facilement par chauffage de l'acide naphtacridine-méso-carbonique seul ou avec de la chaux sodée. L'huile distillée se condense et cristallise sur les parois du tube. C'est la β-naphtacridine déjà connue qui, brute, fond à 126° et à 131° après cristallisation dans l'alcool.

(Laboratoire de Chimie Martinet et C[ie] à Besançon.)

N° 10. — Les éthers alcoyliques des acides sulfoaromatiques comme agents d'alcoylation; par W. M. RODIONOW.

(2.7.1928.)

Dans notre mémoire précédent, publié dans le *Bulletin* (1), nous avons prouvé que les éthers alcoyliques des acides sulfoaromatiques peuvent être employés avec le plus grands succès à l'alcoylation des composés organiques, qu'ils donnent facilement des produits d'addition avec les bases tertiaires et que ces produits d'addition, surtout ceux avec la diméthylaniline, sont les meilleurs agents pour l'alcoylation rationnelle des corps, ayant la formule typique $R(OH){=}N.CH^3$ et, enfin, que les éthers sulfoaromatiques peuvent remplacer les dérivés halogénés des carbures aliphatiques pour la décomposition du noyau hétérocyclique à l'aide de la méthylation exhaustive.

Dans nos nouvelles études nous avons approfondi nos recherches préliminaires avec les mêmes éthers, en les étendant à quelques nouvelles réactions et nous avons remplacé les éthers des acides de la série du benzène par celle du naphtalène.

Le présent mémoire donne un résumé abrégé de nos recherches.

Nous avons déjà prouvé (2), que quelquefois le benzène-sulfochlorure, au point de vue économique, peut offrir beaucoup d'avantage sur le toluène-sulfochlorure et nous avons proposé un procédé technique de méthylation de la morphine avec le méthylbenzène-sulfonate de diméthylaniline. Le succès de cette application nous donna le motif d'étudier en détail les éthers de cet acide et nous avons trouvé qu'on peut les employer partout, au lieu des éthers de l'acide paratoluène-sulfonique et que les conditions de la réaction et les rendements restent pratiquement les mêmes. C'est pour cela qu'il n'est pas nécessaire de décrire tout ce grand matériel, vu qu'il est tout à fait analogue à celui que nous avons exposé dans notre premier mémoire et nous nous bornerons seulement à donner deux exemples : la préparation du méthyl-benzènesulfonate d'hydrastine, corps non décrit jusqu'à présent et la préparation de l'acide narcéonique, obtenu par ce procédé pour la première fois.

(1) *Bull.* t. 39, p. 305.
(2) *Ibid.*, p. 317.

Ce dernier corps fut préparé à l'aide du paratoluène-sulfonate de méthyle et de même à l'aide du benzènesulfonate de méthyle.

Nous avons aussi déjà indiqué (3) que, faisant réagir le paratoluène-sulfonate de méthyle sur la solution aqueuse du rhodanure de potassium, on peut obtenir avec un bon rendement le rhodanure de méthyle. Il est intéressant de constater qu'en étendant cette réaction sur les arylsulfonates d'allyle on n'obtient que l'allylsénevol. Le rendement est bon et il n'est pas exclu que ce mode de préparation puisse avoir une valeur technique.

Il est connu que les éthers d'acides arylsulfoniques sont relativement stables et ne se laissent pas facilement saponifier. Cette propriété nous donna l'idée de les traiter avec de l'ammoniac pour préparer de cette manière les amines alcoylées. Nos premières expériences avec la solution aqueuse d'ammoniac, analogues aux autres modes de préparation ne nous donnèrent pas de résultats positifs et seulement en remplaçant la solution aqueuse d'ammoniac par la solution dans l'alcool, cette réaction devint positive et donna avec le toluène-sulfonate de méthyle des rendements satisfaisants en monométhylamine, isolée sous forme de chlorhydrate. La préparation de l'éthylamine par ce procédé n'est pas à recommander, parce que le rendement est tout à fait minime. Ce fait confirma de nouveau notre ancienne observation que les éthers éthyliques sont beaucoup plus inertes que leurs homologues méthyliques. On aurait pu croire qu'en remplaçant l'ammoniaque par ses dérivés alcoylés, on pourrait obtenir sans difficultés les bases secondaires et tertiaires de la série grasse, mais ces suppositions ne se réalisèrent pas et tous nos essais avec la monométhylamine restèrent sans succès.

Dans le but de préparer les hydrazines alcoylées, nous essayâmes ce procédé avec le paratoluènesulfonate de méthyle et la solution aqueuse (50 0/0) d'hydrazine. La réaction fut si violente que le ballon, non fermé, se brisa et son contenu fut projeté en l'air; jusqu'aujourd'hui nous n'avons pas trouvé les conditions nécessaires pour modérer cette réaction. On doit ajouter, qu'en travaillant avec des solutions moins concentrées, on saponifie facilemeut l'éther mis en réaction.

En approfondissant nos études sur les méthylarylsulfonates de diméthylaniline nous avons trouvé que ces agents d'alcoylation ne réagissent pas tout à fait avec les alcools aliphatiques. La même observation, indépendamment de nous, a été faite par M. C. Schöpf dans ses études des plus intéressantes sur la constitution de la morphine et de la codéine (4).

Comme les produits d'additions avec les bases tertiaires ne donnent presque aucune complication et qu'ils peuvent être employés à l'état neutre, nous avons conçu l'idée d'essayer avec leur aide l'alcoylation des aldéhydes phénoliques. Il est connu que cette réaction offre de grandes difficultés et qu'elle est toujours accompagnée par la formation de produits secondaires et de dé-

(3) *Bull.* t. 39, p. 315.
(4) *Ann* t. 452, p. 211-267.

composition, qui souillent le produit principal, rendent sa purification très difficile et diminuent fortement le rendement. Il est possible que les agents d'alcoylation ordinaires (les carbures halogénés et même le sulfate de méthyle), ne réagissant qu'en solution alcaline, donnent, avec les aldéhydes, naissance à la réaction de Cannizzaro :



$$2R(OH)\text{-}CHO + H^2O = R(OH)CH^2OH + R(OH)\text{-}COOH$$

qui peut réduire encore le rendement total en aldéhyde alcoylé.

Ce nouveau mode d'alcoylation des aldéhydes phénoliques fut étudié par Mlle Fedoroff, qui de cette manière put préparer beaucoup de méthoxyaldéhydes et constater que la réaction s'effectue très bien avec les monoxyaldéhydes et que le rendement devient moins bon avec les dioxyaldéhydes : ceci peut être expliqué par la très grande oxydabilité de ces corps. En tous cas ce mode d'alcoylation des aldéhydes phénoliques, d'après nos recherches, semble être le meilleure de tous les procédés connus.

Le mode d'alcoylation est très simple. On fait la solution du méthylhydrate de diméthylaniline dans l'alcool méthylique absolu en faisant réagir l'alcoolate de sodium sur le méthylarylsulfonate de diméthylaniline. On filtre l'arylsulfonate de sodium qui se sépare presque quantitativement et le lave avec une petite quantité d'alcool. Puis on chauffe le filtrat contenant du méthylhydrate de diméthylaniline avec l'aldéhyde phénolique au bain d'huile pendant 1-1 1/2 heure à 120-125°. La méthylation s'effectue sans difficulté et le produit de réaction est ordinairement très pur (voir les détails dans la partie expérimentale).

Vu qu'il peut exister uue analogie assez proche des éthers des acides de la série benzénique avec ceux des acides α- et β-naphtalènesulfoniques, deux de nos collaborateurs : Mlle Tourkowskaya et Mr. Romankoff ont étudié les propriétés et surtout l'action d'alcoylation des éthers de ces deux derniers acides. Ces éthers ont été, il y a déjà longtemps, préparés et décrits par Otto et Rossing (5), Kimberly (6), Brugnatelli (7) et Krafft et Roos (8), mais ces auteurs ne caractérisèrent pas comme agents d'alcoylation.

Dans les premières expériences avec ces éthers, pour avoir la certitude que nous avions affaire à des substances pures, nous avons préparé ces dérivés d'après le procédé classique, en faisant réagir du pentachlorure de phosphore sur les sels de sodium des acides α- et β-naphtalènesulfoniques, soigneusement purifiés. Les naphtalènesulfochlorures, ainsi obtenus, furent cristallisés dans le benzène. Après le traitement ordinaire, avec les alcools méthylique et éthylique et de la solution de soude caustique (30-40 0/0) ils

(5) *J. pr.* (2), t. 47, p. 164, *ibid.*, p. 162.
(6) *Ann.*, t. 114, p. 133.
(7) *J. pr.* (2), t. 47, p. 162.
(8) *D. ch. G.*, t. 25, p. 2261-2263.

donnèrent, à une température ne dépassant pas 20-25°, un bon rendement en éthers correspondants.

Selon toutes nos attentes ces corps ont les mêmes qualités que les éthers de la série benzénique, c'est-à-dire qu'ils sont aussi de bons agents d'alcoylation. Cette action est aussi plus développée chez les naphtalènesulfonates de méthyle que chez les dérivés éthylés. Il est intéressant d'indiquer que généralement les rendements avec les produits β sont meilleurs que ceux de l'α. Ces éthers donnent aussi très facilement et quantitativement les produits d'additions avec les bases tertiaires, mais en comparant ces dérivés quaternaires avec ceux de la série benzénique on peut constater que, généralement, ils sont plus hygroscopiques que ces derniers. Cela se rapporte surtout aux composés quaternaires contenant différents groupes alcoyliques. Il s'ensuit que nous n'avons pas réussi à obtenir les α- et β-éthyl-naphtalènesulfonates de diméthylaniline en état assez pur pour l'analyse. Les cristaux de ces composés en attirant avidement l'humidité, deviennent semi-solides et ne se laissent pas cristalliser. La même observation fut faite pour le produit d'addition avec la méthylphénylpyrazolone, qui donne avec le naphtalènesulfonate de méthyle une huile épaisse qui ne devient pas cristalline, même si on la tient pendant beaucoup de semaines dans l'exsiccateur à vide. En général les dérivés méthyliques sont beaucoup plus aptes à cristalliser. Les autres propriétés de ces bases quaternaires ne diffèrent qualitativement pas de celles de la série benzénique et elles sont, comme ces dernières, aussi des agents doux et rationnels pour la méthylation de la morphine et les composés analogues.

Il a été fait une observation assez intéressante, que les éthylnaphtalènesulfonates de diméthylaniline sont de meilleurs agents d'alcoylation que les simples éthers correspondants et qu'ils réagissent exclusivement en éthylant. En alcoylant avec cette base tertiaire le phénol, nous ne pûmes obtenir d'anisol.

En étudiant soigneusement les propriétés de ces éthers, nous avons essayé, vu que l'emploi du pentachlorure de phosphore est très cher, d'employer pour la préparation de ces dérivés notre procédé qui nous donna de si bons résultats avec le benzène et le toluène, c'est-à-dire, le traitement du naphtalène par la chlorhydrine sulfurique. Mais, eu ce cas, contre nos attentes, nous avons obtenu non pas le naphtalènesulfochlorure, mais le naphtalènedisulfochlorure. D'après son point de fusion (183°) et ses autres propriétés, nous pûmes constater que c'est le dérivé 1.5. Pour éviter tout doute nous avons préparé ce disulfochiorure, en faisant réagir du pentachlorure de phosphore sur le sel neutre de sodium de l'acide naphtalènedisulfochlorique-1.5 et ne trouvâmes aucune différence entre ces deux corps. Nous avons cherché parmi les travaux des anciens auteurs les indices de notre observation, mais dans le matériel qui se trouve à notre disposition, nous n'avons rien pu trouver et nous serions très reconnaissants à nos collègues de vouloir bien nous donner des renseignements sur ce point.

Vu la simplicité de cette réaction et son bon rendement (jusqu'à

80 0/0 de la théorie) il nous semble que son application technique n'est pas exclue.

Il a été naturellement très intéressant de préparer à l'aide du naphtalènedisulfochlorure les diéthers correspondants $C^{10}H^6(SO^3CH^3)^2$ (1.5) et de les examiner comme agents d'alcoylation.

Nos études préliminaires ont affermi toutes nos suppositions. La préparation des diéthers s'accomplit sans difficultés dans les conditions ordinaires. Ces éthers sont presque insolubles dans l'alcool et l'éther sulfurique, mais se laissent bien cristalliser dans le chloroforme. Les diéthers donnent des produits d'additions avec deux molécules de diméthylaniline en formant, avec un bon rendement le diméthylnaphtalènedisulfonate de diméthylaniline $C^{10}H^6[SO^3N(CH^3)^3C^6H^5]^2$.

Il va sans dire que ce corps, après traitement avec de l'éthylate de sodium, donne le méthylhydrate de diméthylaniline, qui peut servir pour la méthylation de la morphine, etc.

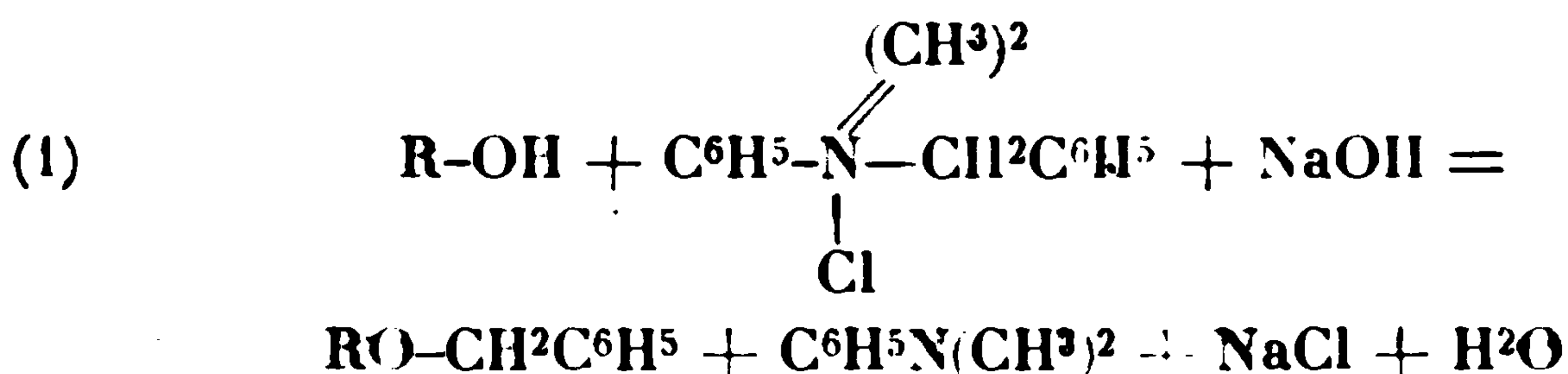
Le manque de temps ne nous a pas permis d'étendre cette réaction sur les autres disulfochlorures du naphtalène, mais il n'y a aucun doute que cette réaction est d'un caractère général.

Longtemps après la terminaison de nos investigations avec le naphtalène-disulfochlorure nous prîmes connaissance d'un très intéressant mémoire de Wilhelm Steinkopf (9) dans lequel cet auteur décrit le naphtalènemonosulfofluorure qu'il a obtenu en traitant le naphtalène avec l'acide fluorhydrinsulfurique à basse température. Peut-être peut-on obtenir d'après ce procédé de Steinkopf aussi le naphtalènemonosulfofluorure. Une seule expérience d'après les indications de cet auteur resta sans succès, la réaction ne s'accomplit pas et nous récupérâmes presque tout le naphtalène.

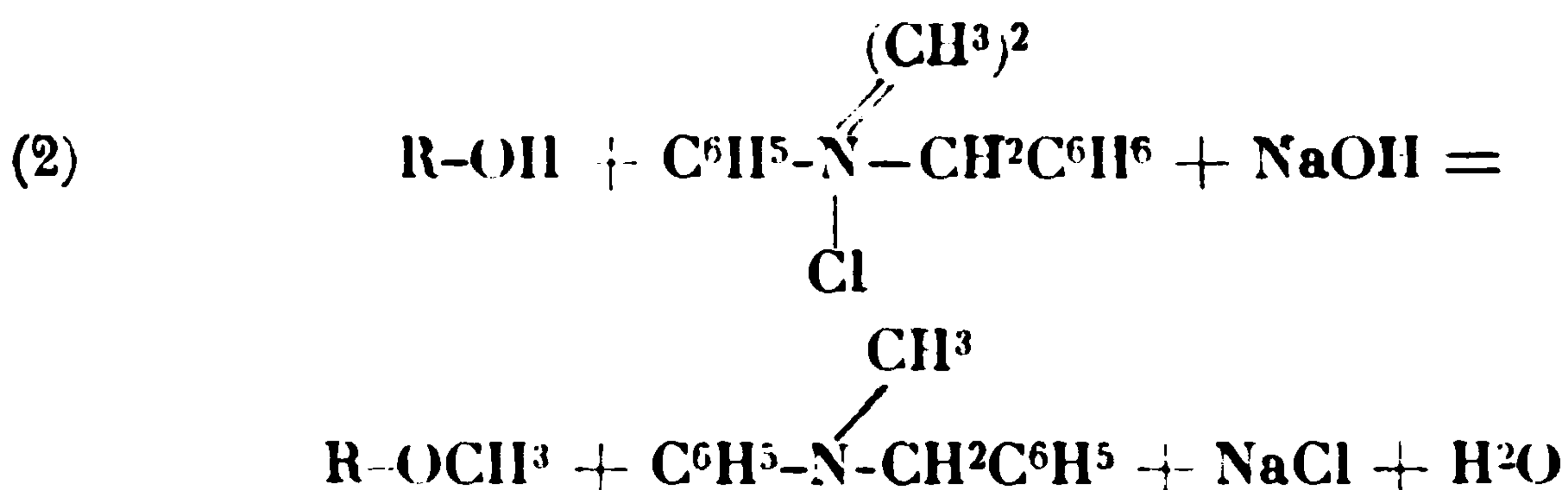
Les bases quaternaires des éthers des acides arylsulfoniques ont, d'après leur constitution une grande analogie avec les composés nommés leucotropes qu'on emploie dans l'impression des cotons et nous avons fait étudier nos dérivés quaternaires dans cette direction. Mr. Sychra, qui est le chef-gérant de la Teinturerie Centrale de l'Aniltrust à Moscou, a eu l'amabilité de faire ces expériences et a pu constater, que tous ces corps, et surtout le méthylparatoluolsulfonate de diméthylaniline, peuvent être employés avec un certain succès dans cette branche. Nous nous permettons de le remercier aussi ici très sincèrement pour ses intéressantes recherches.

Cette analogie de nos dérivés avec les leucotropes nous a donné aussi l'idée d'examiner le leucotrope produit d'addition du chlorure de benzyle à la diméthylaniline $\left[C^6H^5N{\scriptstyle\diagup (CH^3)^2 \atop \diagdown CH^2C^6H^5}\ \middle|\ Cl\right]$ comme agent d'alcoylatiou. Vu que ce composé quaternaire contient deux groupes méthyliques et un groupe benzylique, on aurait pu attendre que la réaction d'alcoylation de ce corps, si elle s'effectue en général, suivrait deux directions :

(9) *Journ. für Prakt. Chem*, 1927, t. **117**, p. 1-82.



$$\text{RO-CH}^2\text{C}^6\text{H}^5 + \text{C}^6\text{H}^5\text{N(CH}^3)^2 + \text{NaCl} + \text{H}^2\text{O}$$



Les expériences faites par Mlle Tourkowskaya avec cette base et la morphine indiquèrent que la réaction sait la première direction et donne seulement de la péronine (benzylmorphime).

Il est intéresant d'ajouter que nous avons fait un essai préliminaire pour étendre les réactions étudiées aux éthers de l'acide paratoluènesulfinique. Il est connu que les acides sulfiniques réagissent bien différemment des acides sulfoniques et il fut important de voir si les éthers de l'acide paratoluènesulfinique ont une analogie quelconque avec les éthers arylsulfoniques. Un de nos collaborateurs (Mlle Vvedenskaja) a fait beaucoup d'expériences avec ces éthers et a pu constater que ces corps ne peuvent pas être employés pour l'alcoylation et qu'ils ne donnent pas de produits d'addition avec les bases tertiaires. Nous donnons ces résultats comme préliminaires, vu que le manque de matériel ne nous a pas permis de les répéter sous quelque autre condition, mais les premiers essais indiquent déjà qu'il existe une grande différence entre les éthers des acides arylsulfoniques et ceux des acides paratoluènesulfiniques.

En conclusion je dois exprimer ici ma reconnaissance profonde comme à tous mes collaborateurs, aussi à mes assistants, Mlle Kanewskaya et Mr. Schatoff. L'achèvement de ce travail sans leurs concours constant aurait rencontré beaucoup plus de difficultés.

Partie expérimentale.

Les noms des auteurs sont indiqués (entre parenthèses) à la description de chaque essai.

1° *Préparation du méthylbenzène-sulfonate d'hydrastine* (Mlle Vvedenskaja).

On chauffe 2gr,9 d'hydrastine et 1gr,3 de benzènesulfonate de méthyle avec 30 g. d'eau. En 10 minutes le mélange devient homogène et transparent. On laisse le liquide refroidir et il se sépare alors en deux couches, dont celle de dessous est une huile épaisse

aunâtre. On met cette huile dans l'exsiccateur à vide et après 10-12 jours elle y devient cristalline en formant des aiguilles fines et longues. Le produit se dissout bien dans l'eau chaude, dans l'alcool et dans le chloroforme et se laisse bien cristalliser dans l'alcool et dans l'eau. Son point de fusion est 218°. Le dosage du soufre montre les chiffres suivants :

Subst., 0gr,2000; $BaSO^4$, 0gr,0827; S, 0gr,01135. — Calculé pour $C^{28}H^{29}O^9NS$: S 0/0, 5.77. — Trouvé : S 0/0, 5.67.

Le rendement de ce produit est quantitatif. En le mouillant avec de l'eau et une solution étendue de soude caustique (1 0/0) on obtient aussi quantitativemenl la méthylhydrastiae.

2° *Préparation de l'acide narcéonique* (Mlles Viaskoff et Vedernikoff).

On fait bouillir pendant 20-30 minutes 3gr,8 de narcéine avec 2gr,55 de paratoluènesulfonate de méthyle et 40 gr. d'eau. Quand la solution est devenue homogène on ajoute 3gr,8 d'iodure de potassium et fait bouillir le mélange encore 15-20 minutes. Après ce temps on ajoute dans le mélange 20 cc. de potasse caustique (30 0/0) : le dégagement de la triméthylamine commence immédiatement. On continue le chauffage jusqu'à la fin de ce dégagement, laisse refroidir le mélange et l'acidule goutte à goutte par l'acide chlorhydrique étendu (5 0/0) en agitant constamment et rapidement le mélange. L'acide narcéonique se sépare sous forme de petits cristaux presque incolores. Pour accomplir la séparation on laisse reposer le précipité pendant 2-3 heures. L'acide narcéonique cristallise daus ces conditions avec de l'eau. Séché à 120°, il fond à 204°. Une fois cristallisé de l'alcool avec le chloroforme le produit fond à 207-208°.

Remarque : L'addition de l'iodure de potassium est nécessaire parce que le méthyletoluènesulfonate de la narcéine est très stable et ne se décompose que très difficilement.

3° *Préparation de l'allylsénevol* (Mlle Fedoroff).

On chauffe 30 gr. de paratoluènesulfonate d'allyle avec une solution de 30gr,72 de sulfocyanate de potassium daus 100 gr. d'eau au réfrigérant direct. Comme la réaction s'effectue à une température élevée, le rhodanure d'allyle qui se forme intermédiairement, s'isomérise complètement en allylsénevol et distille au fur et à mesure avec l'eau. Après la fin de la distillation on sépare l'huile de l'eau, la sèche avec du snlfate de sodium et purifie par la rectification. Le point d'ébullition est 148°. Le rendement atteint 5gr,6-6 gr. (env. 40-43 0/0 de la théorie). Pour une complète identification de ce produit on l'a fait chauffer pendant 2 heures avec de l'ammoniac et de l'alcool au bain-marie au réfrigérant indirect. La solution fut évaporée à sec et la thiosinamine (allylthiourée) $NH^2.CS.NH.CH^2CH=CH^2$ formée, après être cristallisée une fois dans l'alcool, eut le point de fusion normal (74-75°). Le rendement est bon.

4° *Préparation du chlorhydrate de la monométhylamine* (Mlle Fedoroff).

On chauffe légèrement 25 gr. de toluènesulfonate de méthyle avec 100 gr. de solution d'ammoniac dans l'alcool absolu (5 0/0 de NH^3) au grand réfrigérant direct ajusté au ballon contenant 100 gr. d'acide chlorhydrique (15 0/0) La méthylamine commence à se dégager énergiquement. En soumettant à l'évaporation la solution acide on obtient le chlorure de méthylamine mélangé avec du chlorure d'ammoniaque. On sépare les deux sels en les traitant par de l'alcool absolu qui ne dissout que le chlorure de monométhylamine. En filtrant la solution alcoolique et en l'évaporant à sec on obtient 2gr,5-3 gr. de chlorure de monométhylamine, presque 30 0/0 de la théorie. Le faible rendement de ce produit se laisse, peut-être, expliquer par notre appareillage insuffisant d'absorption.

5° *Préparation des dérivés alcoylés des oxyaldéhydes* (Mlle Fedoroff).

a) *Méthylation de la vanilline.* — On introduit 26gr,6 de méthylparatoluènesulfonate de diméthylaniline (presque 30 0/0 de plus que la théorie) dans une solutiou étendue de méthylate de sodium (2 gr. de sodium métallique dans 200 cc. d'alcool méthylique) et filtre le paratoluènesulfonate de sodium qui se sépare quantitativement. On dissout alors dans le filtrat 10 gr. de vaniline et chauffe le mélange au bain d'huile au réfrigérant direct pour chasser l'alcool. La température doit monter jusqu'à 120° (mesurée dans l'intérieur du ballon) et s'y maintient pendant 1-1 1/2 heure. Le résidu du ballon, pour la meilleure extraction, est traité par l'eau et l'éther sulfurique en même temps. La solution éthérée est soigneusement lavée, d'abord par la soude caustique (5 0/0) pour éloigner le reste de la vanilline non méthylée et puis avec l'acide chlorhydrique concentré (D. = 1,19) pour se débarrasser de la diméthylaniline, qui s'est formée pendant la réaction. En soumettant à l'évaporation lente la solution éthérée, séchée d'abord sur le chlorure de calcium, on obtient l'aldéhyde vératrique sous forme d'une huile incolore, qui devient bientôt cristalline. Le produit est tout à fait pur et fond sans être cristallisé à 41-42°. Le rendement est de 9gr,5 presque 86 0/0 de la théorie.

b) *Méthylation de l'aldéhyde protocatéchique.* — Le procédé est tout à fait le même. On emploie 10 gr. d'alhéhyde protocatéchique, 50 gr. de base quaternaire et 3gr,5 de sodium métallique dans 250 cc. d'alcool méthylique. Dans cette alcoylation la température doit monter jusqu'à 125-130°. La durée de l'opération et le traitement final de la masse de réaction sont les mêmes que sous *a*). Le rendement en aldéhyde vératrique est de 7 gr. c'est-à-dire seulement 58,3 0/0 de la théorie.

c) La *méthylation de l'aldéhyde salicylique* s'effectue avec un rendement de 72 0/0 de la théorie. On obtient 15 gr. d'aldéhyde méthylé à partir de 18gr,5 d'aldéhyde salicylique et de 50gr,8 de paratoluène-sulfonate de méthyle pris en réaction. Les méta et para

oxyaldéhydes se laissent aussi facliement méthyler dans les mêmes conditions. C'est l'isomère méta qui donne le meilleur rendement de 88 0/0 de la théorie. Un essai avec le produit para ne donna que 70 0/0 de la théorie.

6° *Préparation des éthers des acides naphtalènesulfoniques* (Mlle Tourkowskaja et M. Romankoff).

On ajoute très lentement en agitant constamment la solution de soude caustique (35 0/0) à un mélange de 25 gr. de β-naphtalènesulfochlorure et 100 gr. d'alcool méthylique, jusqu'à ce que la réaction devienne distinctement alcaline (indicateur : phénolphtaléine). La température ne doit pas dépasser 20°. L'éther formé se sépare ou sous forme d'une huile devenant bientôt solide ou directement sous forme d'un précipité cristallin. On le filtre, le lave avec une solution éteudue de carbonate de sodium (2 0/0) et puis dissout dans l'éther ordinaire ou dans un mélange d'éthers sulfurique et acétique (1 : 1). En distillant la solution éthérée, séchée pendant 3-5 heures sur le chlorure de calcium, on obtient l'éther de l'acide β-naphtalènesulfonique à l'état très pur, fondant à 56°. Le rendement est de 20-21 gr. presque 82 0/0 de la théorie.

Si on remplace le β-naphtalènesulfochlorure par l'α-isomère, on obtient sous les mêmes conditions l'α-éther. Le rendement est un peu moins bon, ne donnant que 68-70 0/0 de la théorie. Le point de fusion de cet éther est 72-73°.

Les α- et β-naphtalènesulfonates d'éthyle se laissent aussi préparer sans aucune difficulté d'après le même procédé, en employant de l'alcool éthylique. Le rendement ne dépasse pas 65-66 0/0 de la théorie. Les deux éthers sont des huiles très épaisses.

7° *Préparation du méthyl-β-naphlalènesulfonate de diméthylaniline* (Mlle Tourkowskaja et M. Romankoff).

On introduit 25 gr. de β-naphtylènesulfonate de méthyle dans 13gr,6 de diméthylaniline fraîchement redistillée et chauffe le mélange au bain-marie avec de grandes précautions en agitant toujours jusqu'à ce que la température monte à 65°. On refroidit alors vite à l'eau glacée, sans cela la masse perd sa structure cristalline, devient huileuse et se colore en bleu et noir. En travaillant avec les produits purs et avec les précautions indiquées on obtient le produit d'addition presque quantitativement et en état assez pur. La durée de l'opération ne dépasse pas 40-50 minutes. Le point de fusion de cette base quaternaire non cristallisée est de 198-201°, elle est presque insoluble dans l'éther et dans le benzène et bien soluble dans l'alcool et l'eau chaude. Pour obtenir le méthyl-β-naphtylsulfonate de diméthylaniline à l'état pur on le traite d'abord par l'éther sulfurique pour éloigner les restes de la diméthylaniline et du β-naphtalènesulfonate de méthyle, dissout le résidu dans l'alcool éthylique et le précipite par un excès d'éther sulfurique. Après avoir effectué deux fois ce traitement on obtient la base qua-

ternaire très pure, cristallisant en feuillets blancs, fondant à 206-208°. Le rendement du produit purifié est de 33gr,6, presque 87 0/0 de la théorie. Le dosage du soufre et de l'azote donne les chiffres suivants :

Subst., 0gr,2060; $BaSO^4$, 0gr,1360; S, 0gr,01865. — Subst., 0gr,2022 titré 5cc,54 de 1/10 n — H^2SO^4, correspondant à 0gr,0776 azote. — Calculé pour $C^{19}H^{22}O^3NS$: S 0/0, 9,32; N 0/0, 4.08. — Trouvé : S 0/0 9.06; N 0/0, 3.84.

8° *Préparation du méthyl-α-naphtalènesulfonate de diméthylaniline* (M. Romankoff).

Le procédé et la purification sont tout à fait les mêmes qu'avec le produit β. Le rendement est presque quantitatif. La base quaternaire est très pure et soluble dans l'eau, dans l'éther et le benzène et se dissout facilement dans les alcools méthylique et éthylique et dans le chloroforme. Le point de fusion du produit deux fois cristallisé est de 161°. Le dosage du soufre donne les chiffres suivants : Subst., 0gr,2088 ; $BaSO^4$, 0gr,1378; SO 0gr,0189. — Caculé pour $C^{19}H^{22}O^3NS$: S 0/0, 9,32. — Trouvé : S 0/0, 9,05.

Remarque : Par ce procédé sont aussi obtenus l'éthyl-β-naphtylènesulfonate et l'éthyl-α-naphtylènesulfonate de la diméthylaniline. On n'a pas réussi à les analyser à cause de leur hygroscopicité, mais leur constitution ne laisse aucun doute, car on peut à leur aide obtenir avec un bon rendement de phénétol à partir du phénol (voir l'essai 10).

9° *Préparation de l'anisol* (M. Romankoff).

On dissout 20 gr. de phénol dans 19 cc. de soude caustique (30 0/0), dilue la solution avec 100 gr. d'eau et y introduit 50 gr. de β-naphtalènesulfonate de méthyle. Le mélange est chauffé au bain-marie pendant 5-6 heures et agité de temps en temps. Au fur et à mesure de sa formation l'anisol monte à la surface du liquide sous forme d'huile jaune. On reconnaît facilement la fin de la méthylation à la disparition du naphtalènesulfonate de méthyle, qui se trouve au début de la réaction à l'état fondu au fond du ballon et à la précipitation du β-naphtalènesulfonate de sodium, qui est assez peu soluble dans les solutions concentrées. On dilue le mélange avec de l'eau pour que le précipité se dissolve complètement, y ajoute une quantité suffisante d'éther, sépare la couche éthérée, la lave deux fois avec de la soude caustique faible (10 0/0), puis la sèche sur le chlorure de calcium et soumet à la rectification. On obtient 18gr,5 d'anisol bouillant à 153-155°. Le rendement est de 80 0/0 de la théorie. La méthylation du phénol avec l'aide de l'α-naphtalènesulfonate de méthyle s'effectue dans les mêmes conditions, mais le rendement est moins bon et ne donne que 70 0/0 de la théorie.

10° *Préparation du phénétol* (M. Romankoff).

On prépare avec l'éthyl-α-naphtalènesulfonate de diméthylaniline et de l'éthylate de sodium, comme dans les essais précédents (voir essai 5) la solution de l'éthylhydrate de diméthylaniline dans l'alcool et le chauffe avec une quantité équimoléculaire de phénol pendant 7-8 heures au réfrigérant direct. En recueillant diverses fractions et les rectifiant, on constate qu'elles ne contiennent que de l'alcool, du phénétol et du phénol. Le rendement en phénétol est bon, atteignant 88 0/0 de la théorie.

11° *Préparation de la codéine* (Mlle Tourkowskaja).

On dissout 12 gr. de méthyl-β-naphtalènesulfonate de diméthylaniline dans 80 cc. d'alcool et traite cette solution par l'éthylate de sodium, préparé avec 0gr,9 de sodium métallique et 10 cc. d'alcool. On filtre le naphtalènesulfonate de sodium et introduit dans le filtrat 8gr,5 de morphine. On chauffe le mélange au bain d'huile au réfrigérant direct. L'alcool distille d'abord, puis la température monte lentement jusqu'à 110-115° : on l'y maintient pendant 1 heure, puis acidule le mélange encore chaud avec de l'acide acétique et entraine par un courant de vapeur la diméthylaniline formée pendant la réaction. On filtre le reste après refroidissement, le rend alcalin par une solution concentrée de soude caustique (30-35 0/0) et obtient 4gr,2 de codéine, qui se sépare en grains huileux, devenant bientôt cristallins. En traitant les eaux-mères par le benzène on obtient encore 1 gr. de codéine. On récupère comme d'ordinaire de la solution alcaline le reste de morphine, environ 0gr,5. Vu que la morphine employée en réaction n'est pas chimiquement pure (dans notre essai nous avons toujours le produit à 80 0/0) et que le rendement total de la codéine est de 5 gr,2, on obtient 75 0/0 de la théorie.

12° *Préparation du naphtalènedisulfochlorure-1.5*
(Mlles Tourkowskaja et Fedoroff).

On introduit lentement dans 160 cc. d'acide chlorosulfonique 50 gr. de naphtalène. La température monte jusqu'à 35-40° et l'acide chlorhydrique se dégage très fortement, surtout pendant l'introduction de chaque portion de naphtalène. Après avoir ajouté la quantité nécessaire, on laisse monter la température jusqu'à 85° (mesurée dans l'intérieur du ballon) l'y maintient environ 40 minutes et puis verse le mélange dans 1200 gr. d'eau glacée. Le disulfochlorure se sépare immédiatement et se laisse filtrer facilement à l'aide de la trompe. On le sèche dans l'exsiccateur à vide sur l'acide sulfurique et le cristallise dans le benzène. Les petits prismes fondent à 183°, ce qui correspond à l'isomère-1.5. Le mélange avec le naphtalènedisulfochlorure-1.5 préparé comme d'ordinaire, ne montre aucune dépression. Le rendement en produit non cristallisé est de 113 gr. presque 88 gr. de la théorie.

Remarque : On peut aussi obtenir le même disulfochlorure avec le naphtylènedisulfonate de sodium et l'acide chlorosulfonique.

13° *Préparation de l'éther diméthylique de l'acide naphtalènedisulfonique* (Mlle Tourkowskaja).

On ajoute goutte à goutte la solution concentrée de soude caustique à un mélange de 18 gr. de naphtalènedisulfochlorure et 20 gr. d'alcool méthylique. La réaction doit devenir distinctement alcaline et la température ne doit pas dépasser 20°. Le diéther se sépare au fur et à mesure et se laisse très bien filtrer et laver à l'eau, à l'alcool et à l'éther, car il n'est pas soluble dans ces dissolvants. Il est assez soluble dans l'acétate d'éthyle, dans le benzène et dans le chloroforme. Cristallisé dans ce dernier il fond à 205°. Le dosage de soufre d'après Carius confirme sa constitution.

Calculé pour $C^{10}H^{12}O^6S^2$: S 0/0, 20.25°. — Trouvé : S 0/0, 20.03.

14° *Préparation du diméthyl-naphtalènesulfonate de diméthylaniline* (Mlle Tourkowskaja).

1gr,5 de naphtalènedisulfonate de méthyle (1 mol.) et 1gr,5 de diméthylaniline (2 mol.) sont chauffés au bain-marie jusqu'à 60° et maintenu à cette température seulement pendant 10 minutes. La masse rougeâtre devient très épaisse. On la lave, après refroidissement, soigneusement par l'éther sulfurique, puis dissout le produit d'addition dans l'alcool éthylique et filtre la solution alcoolique de diéther naphtalènedisulfonique qui est tout à fait insoluble dans l'alcool. On obtient le plus simplement possible le diméthylnaphtalènesulfonate de diméthylaniline à l'état assez pur en précipitant sa solution alcoolique par l'éther sulfurique. Le produit non cristallisé fond à 215°. Le point de fusion monte jusqu'à 260°, quand la substance est cristallisée une fois de l'alcool. Le rendement est de 1gr,8, c'est-à-dire 70 0/0 de la théorie. A l'aide du diméthylnaphtalènedisulfonate de diméthylaniline Mlle Tourkowskaja a fait, dans les conditions décrites dans l'essai 11, la méthylation de la morphine et obtenu avec le même rendement la codéine (73-74 0/0 de la théorie).

15° *Préparation de la péronine* (Mlle Tourkowskaja).

On traite 4 gr. de chlorure de benzylphényldiméthylammonium par une solution alcoolique d'éthylate de sodium (4 gr. de sodium métallique dans 15 cc. d'alcool) et filtre le NaCl qui se sépare quantitativement. On ajoute à la solution alcoolique, qui contient maintenant du benzylhydrate de diméthylaniline, 5 gr. de morphine et chauffe le mélange au bain d'huile à 115°. Le traitement suivant ne diffère en aucune manière de la méthylation de la morphine. Après avoir entraîné la diméthylaniline par un courant de vapeur, on précipite la solution acide par la soude caustique concentrée, filtre la benzylmorphine séparée et épuise les eaux-mères avec de l'éther. En soumettant à l'évaporation la solution éthérée, on obtient encore un peu de la base qu'on ajoute à la portion principale et

dissout à chaud dans l'acide chlorhydrique. La dernière solution dépose, après refroidissement, la péronine sous forme d'aiguilles assez longues. Pour obtenir ce produit à l'état pur on doit le cristalliser une ou deux fois dans l'eau. Les aiguilles brillantes fondent à 125-126°. Le rendement est de 3^{gr},2 environ 50 0/0 de la théorie. L'identité de ce produit a été vérifiée par la détermination du point de fusion de ce corps en mélange avec de la péronine, préparée d'après le brevet de Merck (10).

N° 11. — Sur l'action du paratoluènesulfonate de méthyle sur l'α-naphtylamine ; par W. M. RODIONOW et W. E. VVEDENSKIJ.

(20.7.1928.)

Dans un des mémoires précédents l'un de nous (1) a déjà indiqué que le brevet allemand des Etablissements Höchster Fabwerke (2) mentionne pour la première fois que les éthers alcoyliques de l'acide paratoluènesulfonique ont beaucoup d'avantages comme agents d'alcoylation, comparativement aux dérivés halogénés des carbures aliphatiques et même au sulfate neutre de méthyle. Dans nos travaux publiés en russe (3), nous avons soigneusement étudié cette réaction entre les phénols et les amines primaires de la série benzénique et nous avons constaté que l'action du paratoluènesulfonate de méthyle sur les amines primaires et secondaires peut être employée avec grand succès pour la préparation des bases tertiaires et surtout pour la synthèse des bases quaternaires qui se forment quantitativement quand on fait chauffer en proportions équimoléculaires les dérivés tertiaires avec des agents d'alcoylation.

L'extension de cette réaction aux amines primaires de la série du naphtalène pourrait avoir un certain intérêt au point de vue de la théorie et, en cas de bons rendements, aurait alors une valeur technique, car les dérivés diméthylés de l'α- et de la β-naphtylamine ont quelque importance pour la synthèse de certaines matières colorantes.

Dans ce travail nous présentons nos données préliminaires sur l'alcoylation de l'α-naphtylamine, qui montrent qu'à l'aide de ce procédé on peut facilement préparer la monométhyl-α-naphtylamine et surtout le dérivé diméthylé et son méthylparatoluènesulfonate.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. *Alcoylation de l'α-naphtylamine et séparation des produits d'alcoylation.*

On chauffe 100 gr. d'α-naphtylamine avec 130 gr. de paratoluènesulfonate de méthyle à 155-160° au bain d'huile dans un ballon non

(10) *D R.P.* 91813.
(1) *Bull.*, t. 39, p. 305.
(2) *D. R. P.*, 112177.
(3) *Comptes rendus scientifiques et techniques de la République*, 1920, p. 111.

fermé et maintient cette température pendant 5 heures, en remuant la masse de temps en temps. Le contenu du ballon se solidifie très rapidement après refroidissement. Pour isoler les produits d'alcoylation, on dissout le mélange dans de l'eau chaude, le rend alcalin par un excès de soude caustique et l'épuise par l'éther. En soumettant à l'évaporation la solution éthérée, on obtient une huile rouge brun foncé. On la traite par l'acide sulfurique (5 0/0) et filtre la solution acide pour la débarrasser du sulfate d'α-naphtylamine précipité très peu soluble dans l'eau et l'éther. On obtient ainsi, après la dessiccation, 35 gr. de sulfate d'α-naphtylamine, c'est-à-dire 24 0/0, calculé sur l'α-naphtylamine mise en réaction. Le filtrat resté est traité plusieurs fois par l'éther sulfurique pour dissoudre les impuretés et les bases ne donnant pas de sels avec l'acide sulfurique. La solution éthérée évaporée dépose presque 3 gr. d'une huile rouge, qui se laisse très difficilement purifier. On la traite successivement par l'acide chlorhydrique et l'éther et puis la dissout dans l'acide sulfurique concentré. En diluant la solution acide avec de l'eau, on obtient une huile épaisse se solidifiant assez rapidement et fondant alors vers 90°. L'α.α-dinaphtylamine fond à 110°, (1) mais toutes les propriétés du corps isolé ne laissent aucun doute sur son identité avec l'α.α-dinaphtylamine.

La solution sulfurique ainsi débarrassée de l'α-naphtylamine et d'autres impuretés est rendue alcaline. L'huile qui se sépare durant cette opération est un mélange de monométhyl-α-naphtylamine et de diméthyl-α-naphtylamine. On sépare cette couche huileuse de la solution aqueuse des sels inorganiques. On la lave et la dissout dans l'éther. En soumettant à l'évaporation la solution éthérée filtrée, puis séchée sur la soude caustique, on obtient en somme 80 gr. de bases alcoylées. On peut les séparer le plus simplement en les traitant par l'anhydride acétique. On obtient alors 33 gr. d'acétylméthyl-α-naphtylamine, 55 gr. de diméthyl-α-naphtylamine et, en cas de rectification de ce dernier corps, 50 gr. de dérivé diméthylé pur et encore 1gr,5 d'α.α-dinaphtylamine. Les identités de ces trois dérivés furent prouvées par les déterminations des points d'ébullition des bases libres et par les points de fusion de l'acétylméthyl-α-naphtylamine (93-94°) et de l'α.α'-dinaphtylamine (94-96°).

De cette manière l'alcoylation de l'α.α-naphtylamine donne :

	Théorie
35 gr. de sulfate d'α-naphtylamine	24 0/0
33 gr. d'acétyl-méthyl-α-naphtylamine	23
50 gr. de diméthyl-α-naphtylamine rectifiée	42
1gr,5 d'αα'-dinaphtylamine	5

II. *Préparation de la diméthyl-α-naphtylamine.*

On chauffe 50 gr. d'α-naphtylamine avec 130 gr. de paratoluènesulfonate de méthyle (c'est-à-dire 1 mol. d'amine avec 2 mol. d'éther) au bain d'huile à 155-160° pendant 5 heures. On obtient,

(1) LANDSHOFF, *D. ch. G.*, t. 11, p. 638.

après refroidissement, une masse huileuse, très épaisse, non solidiflable, très soluble dans l'eau. L'étude d'une partie aliquote a montré que ce produit d'alcoylation ne contient ni α-naphtylamine libre, ni monométhyl-α-naphtylamine, et seulement des traces d'α.α'-dinaphtylamine. Pour isoler la diméthyl-α-naphtylamine on dissout le contenu du ballon dans 100 cc. d'eau et le rend alcalin avec 155 cc. de soude caustique (20 0/0). On sépare la couche huileuse supérieure et épuise deux fois la solution aqueuse avec 150 cc. d'éther sulfurique. On réunit l'huile à la solution éthérée et l'évapore après dessiccation sur la soude caustique. Le rendement de la diméthyl-α-naphtylamine atteint 59 gr. presque 97 0/0 de la théorie. En rectifiant on obtient 53gr,5 d'un produit dont le point d'ébullition est d'environ 268–274°, c'est-à-dire presque 90 0/0 de la théorie. La diméthyl-α-naphtylamine traitée avec de l'anhydride acétique ne donne aucune élévation de température, ce qui prouve que ce produit est très pur et ne contient ni dérivé monométhylé, ni α-naphtylamine.

III. *Préparation du paratoluènesulfonale de monométhylnaphtaline.*

5 gr. de monométhyl-α-naphtylamine et 6 gr. d'acide paratoluènesulfonique sont chauffés pendant une heure en solution alcoolique à 50°. On précipite la solution claire par l'addition d'éther commun et filtre le toluènesulfonate qui se sépare presque quantitativement. Le sel est bien soluble dans l'alcool et dans l'eau et presque insoluble dans l'éther. Il cristallise de l'alcool en grands prismes, fondant à 163–164°.

Il est intéressant de noter que la diméthyl-α-naphtylamine ne forme pas de sel cristallin avec l'acide paratoluènesulfonique.

IV. *Préparation du méthylparatoluènesulfonate de diméthyl-α-naphtylamine.*

On fait chauffer le mélange de 12 gr. de diméthyl-α-naphtylamine fraîchement redistillée avec 13 gr. de paratoluènesulfonate de méthyle au bain d'huile à 153–160° pendant 3–4 heures. On obtient ainsi, après refroidissement, une masse solide, transparente, jaunâtre ; si on la chauffe légèrement (vers 50–60°) elle devient gluante et ressemble beaucoup au caramel. Le méthylparatoluènesulfonate de diméthyl-α-naphtylamine est presque insoluble dans l'éther et le benzène et bien soluble dans l'alcool, le chloroforme et l'eau chaude. Il se laisse cristalliser le plus simplement au chloroforme (1 : 3), donnant des aiguilles très fines, fondant à 82–83°. Le produit cristallisé n'est pas hygroscopique et est assez stable envers le chauffage. Le rendement est quantitatif. Le dosage du soufre montre les chiffres suivants :

Analyse. — Subst., 0gr,2001 : $BaSO^4$, 0gr,1284 ; S, 0gr,01763. — Calculé pour $C^{20}H^{23}O^3NS$: S 0/0, 8.98. — Trouvé : S 0/0, 8.81.

Comme toutes les bases quaternaires de ce genre, le méthylpara-

toluènesulfonate de diméthyl-α-naphtylamine est un excellent agent d'alcoylation pour les phénols et surtout pour les phénols à fonctions mixtes (les oxyamines etc.), mais ce produit est plus stable que le dérivé de diméthylaniline et l'alcoylation avec son aide s'effectue en règle générale à température plus élevée et dure un peu plus longtemps.

V. *Préparation de l'iodométhylate de diméthyl-α-naphtylamine.*

On ajoute, à la solution aqueuse concentrée de 6 gr. de méthyltoluène sulfonate de diméthyl-α-naphtylamine, 3 gr. d'iodure de potassium et chauffe le mélange au bain-marie pendant une heure. La solution dépose, après refroidissement, des aiguilles jaunâtres d'iodométhylate de diméthyl-α-naphtylamine. Une fois cristallisée de l'eau la substance est chimiquement pure et se décompose, selon les indications de Landshoff (*ibid*) à 163-164°. Le dosage d'iode donne des chiffres qui ne laissent aucun doute sur la constitution de la base quaternaire :

Analyse. — Subst., 0gr,2134 : KCNS, 6cc,72 (de 0,1012 N) correspondant à 0gr,0863 d'iode — Calculé pour $C^{13}H^{16}NI$: I 0/0, 40.56. — Trouvé : 40.45.

Remarque. — Pour la détermination de l'iode on dissout la substance dans l'eau, la rend alcaline par la soude caustique, précipite l'iode avec l'excès de nitrate d'argent et titre l'excès d'argent avec le rhodanure de potassium.

ERRATA

T. **43**, p. 1144, ligne 11.

Au lieu de : on ne trouve plus de magnésium,
lire on ne trouve presque plus de magnésium.

T. **43**, p. 1300, ligne 18.

Au lieu de : M. Louis DESIRGNES,
lire : M. Louis DESVERGNES.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 11 JANVIER 1929.

Présidence de M. G. URBAIN, *président.*

Assemblée générale.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

M. Roger FIRMENICH, Mlle Suzanne TALLARD.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. A.-A. GUNTZ, maître de conférences à la Faculté des Sciences d'Alger, Villa les Roses-Thé, 138, Chemin du Telemby à Alger,

présenté par MM. A. GUNTZ et E. FOURNEAU.

Le LABORATOIRE DE CHIMIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE, 21, rue de l'Ecole-de-Médecine, Paris (6e), présenté par MM. DESGREZ et Giberton.

M. l'abbé Alexandre VACHON, directeur de l'Ecole supérieure de chimie à l'Université Laval, 1er vice-président de la Canadian Institute of Chemistry, professeur de chimie analytique à l'Université Laval, à Québec, Canada; présenté par MM. Ch. MOUREU et Ch. DUFRAISSE.

M. Paul AVY, ingénieur-chimiste, licencié ès sciences, 13 *bis*, rue Thibaut à Paris (14e), présenté par MM. DELÉPINE et CHARONNAT.

MM. Bunkichi MASOUMOTO, professeur adjoiut à l'Université impériale de Kyoto, Japon; 6, rue Corot, Paris (16e); Daïb NAKAÉ, professeur à l'Ecole supérieure technique à Hiroshima, Japon; 9, rue de Breuvery, Saint-Germain-en-Laye (S.-et-O.); Raymond HORCLOIS, ingénieur-chimiste E. P. C. I, 11, rue Gît-le-Cœur, Paris (6e);

présentés par MM. Ch. DUFRAISSE et Ch. MOUREU.

Le LABORATOIRE de M. le professeur HERLANT, Ecole de Pharmacie de l'Université de Bruxelles, 50, avenue des Nations à Bruxelles, présenté par MM. G. URBAIN et R. MARQUIS.

Élections.

M. Delépine est nommé président pour 3 ans.

MM. Damiens et Grillet sont nommés vice-présidents pour 3 ans.

MM. Bougault, Darmois, Frossard, Javillier et Wahl sont nommés membres du Conseil résidants, pour 3 ans.

MM. Bodroux, Hackspill, Meunier, Pélabon et Vavon sont nommés membres du Conseil non résidants pour 3 ans.

M. E. Fourneau est nommé Secrétaire-général pour 3 ans.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

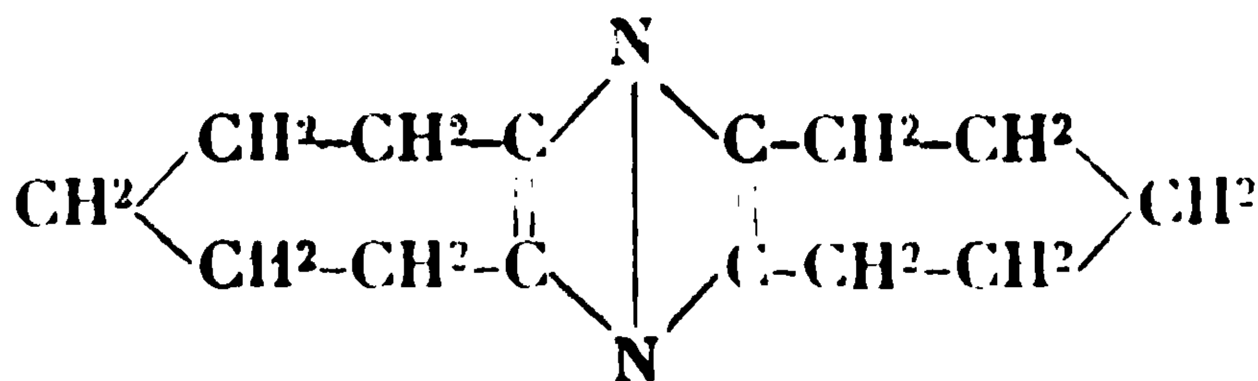
SÉANCE DU 20 DÉCEMBRE 1928.

Présidence de M. Astruc, *vice-président.*

Renouvellement du Bureau. — Sont élus pour l'aimée 1929 :

MM. Astruc, *Président.*
Durand, 1er *Vice-Président.*
Cristol, 2e *Vice-Président.*
Raynaud, *Secrétaire.*
Marsol, *Secrétaire-adjoint.*

M. Godchot et Mlle Cauquil font connaître les résultats qu'ils ont obtenus par action de l'ammoniaque sur l'α-monochlorosubérone, préparée par eux par action du chlore sur la subérone en présence de carbonate de calcium, suivant la technique indiquée par Kötz (*Annal. der Chemie*, t. **400**, p. 53; 1913). Cette cétone chlorée bout vers 98-101° sous 16 mm. Sa solution dans l'alcool absolu, saturée de gaz ammoniac, abandonne, peu à peu, du chlorhydrate d'ammoniaque; au bout d'une semaine, on essore ce sel et on évapore la solution alcoolique; on traite par HCl qui dissout la base et celle-ci est reprécipitée par la potasse. La base ainsi engendrée est solide et cristallise très bien dans l'acétone en beaux prismes, légèrement jaunâtres, fusibles à 137-138°. Le dosage d'azote (trouvé : N 0/0, 12.90) et la cryoscopie dans le benzène (trouvé : M = 204,5) concordent avec la formule $C^{14}N^{2}H^{20}$ (N 0/0, 12.96 — M = 216). Quant à la formule de constitution, il est probable qu'elle doit correspondre à celle d'une bis-(pentaméthylène)-pyrazine :



dont la formation peut s'expliquer très bien par le mécanisme indiqué déjà par l'un des auteurs, lors de l'action de l'ammoniaque sur l'orthochlorocyclohexanone qui fournit l'octohydrophénazine (*C. R.*, t. **180**, p. 445; 1925).

Le picrate de cette nouvelle base est constitué par de belles aiguilles jaunâtres, fusibles à 137-138°, répondant à la formule : $C^{14}N^2H^{20} + C^6H^2(OH)(NO^2)^3$ (N 0/0 : trouvé = 15,67. Calculé : N 0/0, 15,73). Son chloroplatinate, précipité cristallin jaune orangé, répond à la formule : $[C^{14}H^{20}N^2.HCl]^2PtCl^4$ (Pt 0/0 : trouvé = 22,75. Calculé : Pt 0/0 23,15).

M. E. Carrière au nom de M. P. Castel comme au sien, communique les résultats qu'ils ont obtenus dans l'étude de la transformation des chromates en bichromates en solution étendue. La méthode employée est analogue à celle suivie par MM. E. Carrière et M. Auméras (*Comptes Rendus de l'Académie*, t. **117**, p. 1288) pour l'étude expérimentale de l'équilibre du système oxalate de calcium-acide chlorhydrique étendu. La méthode utilisée consiste à transformer le chromate de baryum insoluble en bichromate de baryum soluble. A l'instant précis où le milieu devient parfaitement clair, par addition d'acide, la transformation du chromate en bichromate est supposée complète. Le chromate de baryum est obtenu au moment de faire les déterminations par précipitatiou d'une liqueur titrée de chromate de potassium par une liqueur équivalente de chlorure de baryum. D'autre part, la solubilisation est réalisée par un volume déterminé de la solution en expérienee. Il en résulte que les concentrations des corps en réaction, sont exactement connues, lorsque la solubilisation complète est atteinte. MM. E. Carrière et P. Castel ont établi que l'équilibre chromate-bichromate en solution est exprimé par l'équation ionique suivante :



$$2\overline{\overline{CrO^4}} + 2\overset{+}{H} \rightleftarrows \overline{\overline{Cr^2O^7}} + H^2O$$

conformément d'ailleurs aux conclusions déjà formulées par Ostwald (*Zeit. phys. Chem.*, t. **2**, p. 78), Costa (*Gazz. chim. ital.*, t. **36**, p. 525), Sand et Kœstle (*Zeit. anorg. Chem.*, t. **52**, p. 101), Spitalsky (*Zeit. anorg. (Chem.*, t. **54**, p. 265) Cependant Abbeg et Cox (*Zeit. phys. Chem.*, t. **48**, p. 725), John Lundberg (*Zeit. anorg. Chem.*, t. **55**, p. 426), Dhar (*Zeit. anorg. Chem.*, t. **121**, p. 99), ont invoqué d'autres équilibres ioniques. Comme conclusion à leur étude et en tenant compte du produit de solubilité du chromate de baryum, MM. P. Carrière et P. Castel ont trouvé que la constante K de l'équilibre :

$$K = \frac{\left(\overline{\overline{CrO^4}}\right)^2 \left(\overset{+}{H}\right)^2}{\left(\overline{\overline{Cr^2O^7}}\right)}$$

était égale à 18° à 3×10^{-15}.

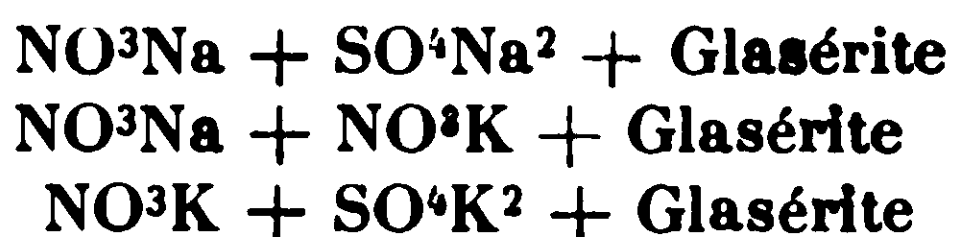
Société Chimique de France (Section de Strasbourg-Mulhouse).

SÉANCE DU 1er DÉCEMBRE 1928.

Les équilibres entre l'eau, les nitrates et les sulfates de sodium et de potassium de 90° à 50°.

MM. E. Cornec et H. Krombach exposent ce qui suit :

Ces équilibres ont été étudiés à 90° et à 25° par Mohamed Abdul Hamid (*Chemical Society*, t. **129**, p. 199; 1926). D'après cet auteur il existe, à 90°, trois solutions saturées de trois sels :


$NO^3Na + SO^4Na^2 +$ Glasérite
$NO^3Na + NO^3K +$ Glasérite
$NO^3K + SO^4K^2 +$ Glasérite

On a obtenu, au contraire, trois solutions respectivement saturées des phases suivantes ;

		Compositions pour 100 gr. d'eau		
		NO^3Na	SO^4Na^2	NO^3K
I.	$NO^3Na + NO^3K + SO^4Na^2$......	202.4	6.55	249.0
II.	$NO^3K + SO^4Na^2 +$ Glasérite....	155.6	7.46	230.7
III.	$NO^3K + SO^4K^2 +$ Glasérite.....	18.3	3.65	203.4

De 90° à 74° on n'a que des solutions saturées des mêmes phases. A 74° la Darapskite (SO^4Na^2, NO^3Na, H^2O) apparaît et il existe dès lors une quatrième solution saturée de trois sels : Darapskite + SO^4Na^3 + $NONa^2$. Lorsque la température baisse les compositions des solutions I et IV se rapprochent, puis se confondent à 60° (point de quatre sels). Dès que les solutions I et IV ont disparu il apparaît simultanément une solution V saturée de : $SO^4Na^2 + NO^3K +$ Darapskite et une solution VI saturée de : $NO^3Na + NO^3K +$ Darapskite. Les compositions des solutions II et V se rapprochent lorsque la température baisse.

Les équilibres entre l'eau, les nitrates et les sulfates de sodium et de potassium de 50° à 22°.

MM. E. Cornec, H. Krombach et A. Spack exposent ce qui suit :

En poursuivant l'étude précédente on a vu les solutions II et V se confondre à 44° en une solution saturée de quatre phases : $SO^4Na^2 + NO^3K +$ Darapskite + Glasérite, qui par abaissement de température donnait naissance à deux solutions saturées l'une (VII) de : $SO^4Na^2 +$ Darapskite + Glasérite, l'autre (VIII) de $NO^3K +$ Darapskite + Glasérite.

Le sel de Glauber fait son apparition à 32°,4; une neuvième série de solutions saturées de trois sels : $SO^4Na^2 10H^2O + SO^4Na^2 +$

Glasérite prend naissance à 30°,9 et une dixième saturée de $SO^4Na^2 10H^2O + SO^4Na^2 +$ Darapskite apparaît à 24°,3. Les compositions des solutions VII, IX et X se rapprochent vers les températures plus basses et se confondent à 22°. A cette température on a un nouveau point de quatre sels : $SO^4Na^2 10H^2O + SO^4Na^2 +$ Darapskite + Glasérite, et au-dessous le sulfate de sodium anhydre cesse d'intervenir dans le système. Le travail est poursuivi.

Les résultats obtenus à 25° ne s'accordent pas avec ceux de Abdul Hamid. En particulier on n'a pas retrouvé le sel triple que cet auteur fait intervenir sans avoir réussi à l'isoler.

Compositions pour 100 gr. d'eau
des solutions saturées de trois sels à 25°.

	NO^3Na	NO^3K	SO^4Na^2
III. $NO^3K + SO^4K^2 +$ Glasérite...........	2.26	40.7	8.13
VI. $NO^3Na + NO^3K +$ Darapskite........	96.0	46.3	5.08
VII. $SO^4Na^2 +$ Darapskite + Glasérite.....	49.4	25.2	20.0
VIII. $NO^3K +$ Darapskite + Glasérite......	65.5	40.8	12.5
IX. $SO^4Na^2 + SO^4Na^2 10H^2O +$ Glasérite.	25.6	14.4	31.7

Les principes actifs de l'écorce de Simaruba Amara (Simarubacée) : la Simarubine et la Simarubéine.

MM. Volmar et Stahl exposent ce qui suit :

En appliquant à l'écorce de Simaruba amara la méthode de recherches phytochimiques employée et mise au point par MM. Volmar et Samdahl, au cours de leurs recherches sur la composition chimique des fruits du kirondro (simarubacée) [*Bull. Soc. Chim.*, (4), t. **37**, p. 1129 et t. **39**, p. 369;) nous sommes arrivés à en retirer à côté d'autres substances que nous avons identifiées et étudiées, deux principes amers, cristallisés, non azotés, déjà signalés par Gilling (*Pharmaceutical Journal*, 1908, t. **1**, p. 510) et dont nous avons mesuré la toxicité sur des grenouilles et des souris.

1° La *Simarubine* est une poudre cristalline blanche, fusible à 255-256°, soluble dans l'alcool, l'alcool méthylique, très peu dans le chloroforme, l'éther, l'éther acétique, insoluble dans l'éther de pétrole. Sa composition déterminée par microanalyse et son poids moléculaire trouvé par la méthode de Rast, au camphre fondu, égal à 400, permettent de lui attribuer la formule : $C^{21}H^{34}O^7$. Insoluble dans l'eau froide, elle lui communique à l'ébullition une réaction acide, elle se dissout dans les alcalis en se colorant en jaune, surtout à chaud et la coloration disparaît par addition d'acide. Elle donne quelques réactions des alcaloïdes, mais ce n'est ni un alcaloïde, ni un glucoside, elle ne renferme ni double liaison, ni oxhydrile phénolique. Elle colore en violet l'acide sulfurique concentré et réduit faiblement la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent ammoniacal : *c'est donc vraisemblablement une lactone ou un anhydride d'acide renfermant une ou plusieurs fonctions aldéhydes.*

2° La *Simarubéine* se présente sous la forme d'aiguilles blanches fusibles à 216-217°, très solubles dans l'alcool, le chloroforme et les dissolvants organiques; sa formule brute est $C^{32}H^{46}O^{10}$ et son poids moléculaire 592; ses réactions sont très voisines de celles de la simarubine, dont elle ne se distingue que par sa plus grande solubilité, son pouvoir réducteur beaucoup plus élevé et la coloration plus fugace qu'elle donne avec l'acide sulfurique concentré; comme elle c'est vraisemblablement une lactone à fonction aldéhyde.

Ces deux substances, comme d'ailleurs la kirondrine, présentent par leur amertume prononcée, leur toxicité, leur fluorescence intense sous la lumière ultra-violette, leurs réactions chimiques, de grandes analogies avec le Quassia dont elles se distinguent d'ailleurs par la réaction qu'elles donnent avec l'acide sulfurique concentré et avec laquelle elles ne sauraient donc être confondues.

Dosage de l'acide carbonique et des carbonates en présence des indicateurs fluorescents.

MM. Volmar et Widder exposent ce qui suit :

Le carbonate neutre de sodium, en solution décinormale, a un P_H très alcalin, égal à 10,22 à 18°, tandis que le bicarbonate se comporte comme très faiblement acide : $P_H = 6,42$. Le P_H de virage des indicateurs fluorescents que nous avons eu l'occasion d'utiliser au cours de nos recherches (*Bull. Soc. chim.*, (4), t. **41**, p. 774 et 1155) sont tous compris entre ces deux valeurs, il en résulte qu'avec aucun d'eux on ne peut titrer directement et rigoureusement à la température ordinaire l'acide carbonique ni les carbonates.

Nous avons pu néanmoins arriver à de bons résultats, en utilisant l'une des techniques suivantes :

1° En chassant le gaz carbonique mis en liberté dans le dosage des carbonates par chauffage ou par barbotage; on titre ainsi les deux alcalinités du carbonate neutre;

2° En diminuant, par addition d'un sel de sodium par exemple le chlorure de sodium, l'ionisation du bicarbonate qui se forme à la température ordinaire, et que l'on peut alors considérer comme parfaitement neutre;

3° En opérant au voisinage de 0°; à cette température, le bicarbonate de sodium n'est pratiquement pas ionisé. mais on peut doser ainsi qu'une des alcalinités du carbonate neutre et une des acidités du gaz carbonique.

Nous avons pu également titrer avec l'ombelliférone sur une même prise d'essai, et sans aucune précipitation intermédiaire un mélange d'alcali libre et d'alcali carbonaté, il suffit de faire deux titrages successifs :

a). Le premier à 0° .... $n = \frac{1}{2} CO^3Na^2 + NaOH$

b). Le second à chaud .... $n' = \frac{1}{2} CO^3.Na^2$

On en déduit : $NaOH = n - n'$
$CO^3Na^2 = 2n'$

La méthode est très rapide et très exacte, même en solutions très diluées.

MM. Romann et Gutbub présentent un appareil simple permettant de préparer facilement de l'eau de conductibilité spécifique inférieure à $0,7.10^{-6}\,ohm^{-1}cm^{-1}$ (à 25°) à raison d'environ 1 litre par heure.

Une note paraîtra au *Bulletin*.

SÉANCE DU 5 DÉCEMBRE 1928.

Présidence de M. J. Lichtenberger, *Vice-Président.*

Contribution à l'étude des anthranols-anthrones.

MM. M. Battegay et R. Speitel exposent ce qui suit :

L'action de l'hydrosulfite de soude, en excès, en milieu alcalin aqueux, sur l'anthraquinone et ses dérivés monosulfonés, qui conduit aux anthranols correspondants (1), a été appliquée à d'autres anthraquinones monosubstituées telles que les α et β : chloro-, amido-, et oxyanthraquinones.

Taudis que la β-chloroanthraquinone est nettement réfractaire, dans ces conditions, à une réduction au delà de la phase anthrahydroquinonique, son isomère α donne un chloroanthranol assez instable qui se transforme facilement en son desmotrope, une chloroanthrone du point de fusion 127° C.

Cette dernière correspond soit à la 1-chloro-9-anthrone (2), soit à la 4-chloro-9-anthrone (3).

Elles sont décrites les deux (2) (3) avec un seul et même point de fusion 118°C. La différence que présente ce dernier par rapport à celui de la nouvelle chloroanthrone a été élucidée : le point de fusion de la 4-chloro-9-anthrone est effectivement situé à 127°C.

La preuve de sa structure a été fournie par son attitude passive vis-à-vis de l'action oxydante du perchlorure de fer (4) et par la facilité de donner avec du brome la 4-chloro-10-bromo-9-anthrone.

Par ailleurs, en soumettant l'isomère 1-chloro-9-anthrone ou plutôt sa modification anthranolique à la bromuration, on aboutit facilement à la 4.4'-dichloro-dihydro-dianthrone, déjà obtenue par MM. Eckert et Tomaschek (5) en oxydant la dite anthrone par le perchlorure de fer.

(1) M. Battegay et Ph. Brandt, *Bull. de Mulhouse*, 1923, t. 89; M. Battegay et Hubber, *Soc. Chim. de France*, 1923, p. 1093.
(2) (5) (6) A. Eckert et H Tomaschek, *Monatsh. d. Ch.*, t. 39, p. 859.
(3) (4) E. de Barry Barnett et M. A. Matthews, *Soc.*, 1923, p. 2549.

Cette dichloro-dihydro-dianthrone fond en un liquide jaune à 328° C contrairement aux indications de MM. Eckert et Tomaschek (6). Ces auteurs commettent d'autre part une erreur en affirmant que l'instabilité de la modification dianthranolique — d'après eux de couleur verte — en rend la séparation impossible. On réalise facilement cette séparation en acidulant, à température basse, la dissolution alcoolique. Cette modification est de couleur jaune, montre les réactions propres aux dianthranols et fond à 335° C en se décomposant. La stabilité de la modification dianthranolique est même si prononcée qu'une tautomérisation en 4.4'-dichloro-dihydro-dianthrone n'a pu être réalisée.

Tandis que l'α- et la β-amido-, ainsi que la β-oxyanthraquinone, sur lesquelles les auteurs ont appliqué la technique de réduction à l'hydrosulfite de soude, donnent également très facilement les anthranols correspondants, l'α-oxyanthraquinone réagit beaucoup plus difficilement.

Dosage de l'acide acétique dans les acétates de cellulose.

MM. Battegay et J. Penche exposent ce qui suit :

Les auteurs exposent sommairement l'importance du problème tant au point de vue théorique que pratique, et ils indiquent les principes pour le résoudre, principes qui comportent soit une hydrolyse alcaline, soit une hydrolyse acide.

L'emploi de l'hydrolyse alcaline exige toutefois des précautions particulières, sans lesquelles l'exactitude des résultats est compromise. Les auteurs rappellent d'une part, les difficultés qu'éprouvèrent, à cet égard, Cross et Bevan (1) en opérant, à chaud, avec de la potasse plus ou moins alcoolique, et d'autre part, les travaux de Ost (2), qui mettent en évidence que l'acétate de cellulose est décomposé, dans ces conditions, en créant des acides non volatils, et cela, avant que la totalité de l'acide acétique soit libérée.

Ost préconise pour cette raison, le procédé d'hydrolyse avec de l'acide sulfurique, convenablement dilué, procédé qu'il a mis lui-même au point et qui fut perfectionné, par la suite, par Hess (3) et ses collaborateurs.

L'hydrolyse acide fournit, sans doute, des résultats très précis, mais elle présente l'inconvénient de constituer une méthode trop laborieuse pour être généralement appliquée dans l'industrie. On préfère pratiquer l'hydrolyse alcaline qui est plus expéditive et que l'on effectue d'après Schwable (4) en secouant à froid l'acétate de cellulose avec un excès de soude caustique, pendant un à trois jours. Schwable, lui-même, préconise l'emploi de potasse caustique à 25 0/0.

(1) D. R. P. 85.239 (1894); 86.368 (1895). Cross et Bevan, London : Cellulose, 1895, p 34. Cross et Bevan, Researches on Cellulose (1895-1900).
(2) *Zeit. f. angew. Chem.*, 1906, p. 993.
(3) *Lieb. Ann.*, 1925, t. 443, p. 111.
(4) Schwalbe, *Die Chemie der Cellulose*, 1911, p. 327; *Zeit. f. angew. Chem.*, 1910, p. 436.

Knœvenagel et Kœnig (5) qui ont soumis l'hydrolyse alcaline à un examen critique, démontrent que celle-ci offre une allure rapide, nette, sans formation d'acides volatils, lorsque la soude caustique agit sur un acétate de cellulose convenablement gélifié, à une température qui ne dépasse pas la température ambiante. Ces auteurs gélifient l'acétate de cellulose au moyen d'alcool à 70 0/0 en portant la température, pendant 1 h. 1/2, à 50 à 60°. Ils ajoutent ensuite, à cette température, la potasse $n/2$, puis ils abandonnent le tout, en agitant de temps à autre pendant 24 heures, à la température ordinaire, et ils procèdent enfin à la titration.

Hess et ses collaborateurs trouvent que la technique de Knœvenagel et Kœnig donne des résultats de 2 0/0 trop élevés.

MM. Battegay et Penche ont pratiqué les différentes méthodes d'analyse indiquées et ils ont reconnu que l'hydrolyse en milieu alcalin aqueux, à froid, comme elle est effectuée dans l'industrie (4), conduit à des résultats concordant entre eux. Cette technique nécessite, il est vrai, une agitation énergique de la liqueur d'hydrolyse, pendant une durée de 36 heures en moyenne, durée qui s'explique par la résistance qu'oppose l'acétate de cellulose à une pénétration convenable par la soude aqueuse. Knœvenagel et Kœnig avaient déjà essayé de surmonter cette résistance en effectuant au préalable la gélification mentionnée plus haut.

Leigh et Barnett (6) visaient apparemment au même but, en préconisant l'emploi d'acétone comme agent gélifiant. Les résultats obtenus avec ce solvant sont cependant défectueux. MM. Battegay et Penche ont trouvé, par contre, avantage à opérer l'hydrolyse alcaline dans la pyridine. Celle-ci dissout rapidement l'acétate de cellulose et cette dissolution permet une hydrolyse très expéditive, sans contrarier la titration de la soude ajoutée en excès, en présence de phénolphtaléine :

0,3 à 0,5 g. d'acétate de cellulose sont placés dans un erlenmeyer de 200 cc. Celui-ci est muni d'un tube bouchon en verre rodé, qui porte un tube réfrigérant. On ajoute 30 cc. de pyridine qui dissout rapidement l'acétate de cellulose, à 40°. La température est ramenée ensuite à 20-25° avant d'additionner 50 cc. de soude caustique $n/2$. En secouant la liqueur, pendant une trentaine de minutes, l'hydrolyse est nette et quantitative. Les résultats obtenus sont concordants entre eux et cadrent également avec les résultats obtenus par l'hydrolyse acide suivie d'un entraînement de l'acide acétique libéré par la vapenr d'eau.

La méthode a été contrôlée, par ailleurs, en collaboration avec MM. Buser et Schlager sur des acétines, dont les résultats d'hydrolyse alcaline n'ont donné satisfaction qu'en opérant, à la température de 20 à 30°, en liqueur pyridinique.

Sur l'oxydation des hydrocarbures.

M. P. Mondain-Monval expose, au nom de M. P. Dumanois et au sien, les recherches qu'ils ont effectuées sur les mélanges d'air et

(5) *Zeit. f. angew. Chem.*, 1914, p. 505.
(6) *Chem. Centralblatt*, 1921, t. 4, p. 416.

de vapeur de pentane comprimés en vase clos, sous pression variable, dans un intervalle de température de 20° à 350°. Les résultats obtenus diffèrent suivant la concentration en pentane du mélange détonant. La pression totale initiale était ds 6 kg. 3. Pour une quantité de pentane inférieure à celle qui correspondrait à la combustion totale, le mélange gazeux voit simplement sa pression s'accroître avec l'élévation de la température, obéissant très sensiblement à la loi de Gay-Lussac, en présentant toutefois vers 270° une légère remontée de pression. On n'observe pas d'inflammation spontanée. Pour un excès de pentane, allant jusqu'à 20 fois la quantité théorique, il y a toujours inflammation spontanée vers 230°, l'effet thermique et la pression de détonation, les dépôts de noir de fumée et les modalités de la combustion étant extrêmement influencés par l'importance de cet excès. De plus, la courbe des variations de pression en fonction de la température révèle, avant la détonation, une notable baisse de pression à partir de 120° et une remontée très nette de cette pression précédant et vraisemblablement amorçant la détonation. Ces faits. peuvent être interprétés par une auto-oxydation du pentane par l'air et la formation à basse température d'un peroxyde qui se décomposerait lorsque la température s'élève en provoquant l'explosion. Si on remplace l'air par de l'azote, dans des conditions semblables de température et de pression, on n'observe ni inflexion à 120°, ni remontée de pression, ni inflammation spontanée. On a une courbe pression-température qui est au-dessus de la courbe correspondante du mélange pentane-air et qui est sensiblement une droite, obéissant à la loi de Gay-Lussac. D'autre part, le benzène mélangé à l'air donne dans les mêmes conditions une droite absolument semblable. On n'observe ni inflexion, ni inflammation. Les auteurs rapprochent de ces observations le fait que le pentane et les essences donnent lieu dans les moteurs à explosion au phénomène bien connu de la détonation et que le benzol supporte sans donner lieu à ce même phénomène des taux très élevés de compression volumétrique. Enfin, en ajoutant au pentane un milième de plomb-tétraéthyle, les auteurs ont pu constater que le phénomène de la détonation était retardé aussi bien dans la gamme des températures que dans celle des concentrations en pentane.

Méthode de dosage du nitroprussiate de sodium en présence de ferro et ferricyanures.

MM. A. Perret et A. Gislon exposent ce qui suit :

L'analogie des propriétés chimiques de ces composants rend difficile le dosage direct du nitroprussiate à côté des ferro- et ferricyanures. En fait, nous n'avons trouvé aucune méthode évitant de recourir à l'analyse élémentaire et permettant de résoudre ce problème.

Etant donné son importance pour nos recherches, nous avons établi les conditions d'emploi de la méthode classique de désagré-

gation des cyanures complexes par l'oxyde de mercure de façon à pouvoir doser le groupement nitroso du nitroprussiate en oxydant par $KMnO^4$. Le principe de la méthode est le suivant : on traite le mélange des cyanures en solution alcaline à l'ébullition par l'oxyde de mercure en présence d'un gaz inerte, N^2 ou H^2. En outre, on a soin d'ajouter du sulfate de manganèse dont les propriétés réductrices empêchent toute oxydation du nitrite formé, par l'air dissout.

La durée de l'ébullition doit être assez courte, environ 20 minutes, pour éviter la transformation partielle spontanée du nitrite en nitrate.

On laisse passer le courant de gaz inerte pendant toute la durée du refroidissement.

A la température ordinaire on fait passer un courant d'air qui transforme l'hydroxyde de manganèse en manganite insoluble.

On dilue à 250 cc. On abandonne jusqu'à sédimentation complète de l'oxyde de mercure et de l'oxycyanure. Il suffit alors de prélever de cette liqueur tout à fait limpide une partie jaugée exactement et de la traiter par une méthode classique du dosage des nitrites par le permanganate de potassium.

Cette méthode donne des résultats satisfaisants, l'erreur relative les affectant ne dépasse pas $\pm$ 1 0/0.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 12. — La réaction d'un mélange de chlorure de méthyle et de bromure de méthyle avec le magnésium dans l'éther; par Henry GILMAN et R. J. VANDERWAL.

(15.11.1928.)

Dans un récent mémoire de Rudd et Turner (1) sur la réaction des mélanges d'halogénures d'alcoyles et d'aryles sur le magnésium, les auteurs ont observé que « un mélange de chlorure de méthyle et de bromure de méthyle ne réagit pas avec le magnésium ». L'absence de toute réaction est extrêmement surprenante par suite du fait que chacun de ces halogénures peut donner un réactif de Grignard, et que généralement la présence d'un halogénure organomagnésien a une action catalysante positive sur la for-

(1) Rudd et Turner, *Chem. Soc.*, 1928, t. **133**, p. 686.

mation d'un autre composé RMgX (2). De récentes études (3) sur les catalyseurs *négatifs* ont montré que les halogénures de méthyle purs ne sont pas des catalyseurs négatifs.

Nous montrons dans ce mémoire qu'un mélange de chlorure de méthyle et de bromure de méthyle purs réagit avec le magnésium dans l'éther en donnant un mélange de chlorure de méthylmagnésium et de bromure de méthylmagnésium.

Partie expérimentale.

Le chlorure de méthyle et le bromure de méthyle purs sont distillés directement dans 75 gr. d'éther et 5 gr. de magnésium contenus dans un flacon à 3 cols muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant. Les vapeurs des halogénures liquides, chacun dans un ballon à distiller séparé, passent d'abord dans des pièges à mercure qui servent de compteurs à bulles, puis on fait barboter le mélange des halogénures gazeux dans l'éther. La vitesse de dégagement est réglée d'une façon telle qu'il passe légèrement plus de chlorure que de bromure, car on sait que les chlorures d'alcoyles réagissent plus difficilement avec le magnésium que les bromures correspondants et par conséquent une action catalytique négative sera renforcée par la présence d'un excès de chlorure.

La réaction commence facilement (on emploie la trace d'iode habituelle) et se continue doucement. Quand tout le magnésium a été employé (on prend un excès du mélange d'halogénures), on fait les réactions du réactif de Grignard sur la solution.

On a obtenu, premièrement, la réaction colorée décrite par Gilman et Schulze (4). Deuxièmement, une partie aliquote de la solution avec CO^2 donne de l'acide acétique. Troisièmement, on obtient de l'acét-α-naphtalide en traitant une portion de la liqueur par l'isocyanate d'α-naphtyle. La formation d'α-naphtalides a été recommandée récemment par Gilman et Furry (5) pour l'identification des halogénures organomagnésiens. Enfin, afin d'établir la présence du chlorure de méthylmagnésium et du bromure de méthylmagnésium dans la solution, une fraction de la solution a été hydrolysée et on a dosé le chlore et le brome. Les analyses montrent qu'environ 5 molécules de bromure de méthyle réagissent pour une de chlorure de méthyle. Ce résultat ne doit pas être considéré comme une mesure exacte des réactivités relatives du chlorure de méthyle et du bromure de méthyle, car (comme nous l'avons déjà dit), nous avons employé un excès de chlorure de méthyle. Les analyses indiquent toutefois, que les bromures ont une réactivité plus grande pour le magnésium dans l'éther que les chlorures correspondants.

(2) Gilman, Peterson et Schulze, *Rec. trav. Chim.*, 1928, t. 47, p. 19.
(3) Gilman et Vanderwal, *ibid.*, 1929, t. 48.
(4) Gilman et Schulze, *J. Am. chem. Soc.*, 1925, t. 47, p. 2002; *Bull.* [4], 1927, t. 41, p. 1479.
(5) Gilman et Furry, *J. Am. chem. Soc.*, 1928, t. 50, p. 1214.

RÉSUMÉ.

Un mélange de chlorure de méthyle et de bromure de méthyle, contrairement aux résultats d'autres auteurs, réagit facilement avec le magnésium dans l'éther en donnant du chlorure et du bromure de méthylmagnésium. Le bromure réagit plus rapidement que le chlorure.

N° 13. — Sur le citronellal; par MM. H. I. WATERMAN et E. B. ELSBACH.

(29.12.1928.)

Le travail de M. A. Verley (*Bull. Soc. chim.* (4), 1928, t. **43-44** p. 845) nous oblige à la critique suivante :

Si on compare les observations différentes des constantes physiques de plusieurs échantillons de citronellal qu'on trouve dans la littérature on peut en tirer immédiatement la conclusion, que le citronellal employé par Verley ne peut pas être considéré comme une substance pure. Ses constantes physiques ne correspondent pas avec la substance mentionnée dans la littérature et identifiée comme citronellal.

Dans le tableau ou trouve une liste des indices de réfraction (n_D^{20}) et des densités (d_4^{20}). Les valeurs de Semmler placées entre parenthèses ne peuvent pas être justes, l'indice de réfraction et la densité sont trop élevés et il s'agit d'un trajet d'ébullition de 4°C. (Voir le le tableau page 138.)

Quant à l'indice de réfraction de Verley on n'a pas affaire à une erreur, parce que les observations diffèrent d'une manière systématique de nos chiffres :

	Verley	Nos observations (11)
n_C^{20}	1,4507	1,4458
n_D^{20}	1,4534	1,4485
n_F^{20}	1,4602	1,4553
$n_{G'}^{20}$	1,4660	1,4610

Pour les points d'ébullition, en prenant comme base les observations de Tiemann et de Tiemann et Schmidt et en appliquant l'équation simplifiée de Clapeyron (12) on trouve sous 2 mm. une valeur de 49°,8 C. Verley, par contre, trouve pour ce point 82° C. En appliquant l'équation de Dühring (13) et les mêmes observations de Tiemann c. s. on trouve 50°,8 C.

(11) H. I. WATERMAN et E. B. ELSBACH, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 1928, *t.* **47**, p. 764.

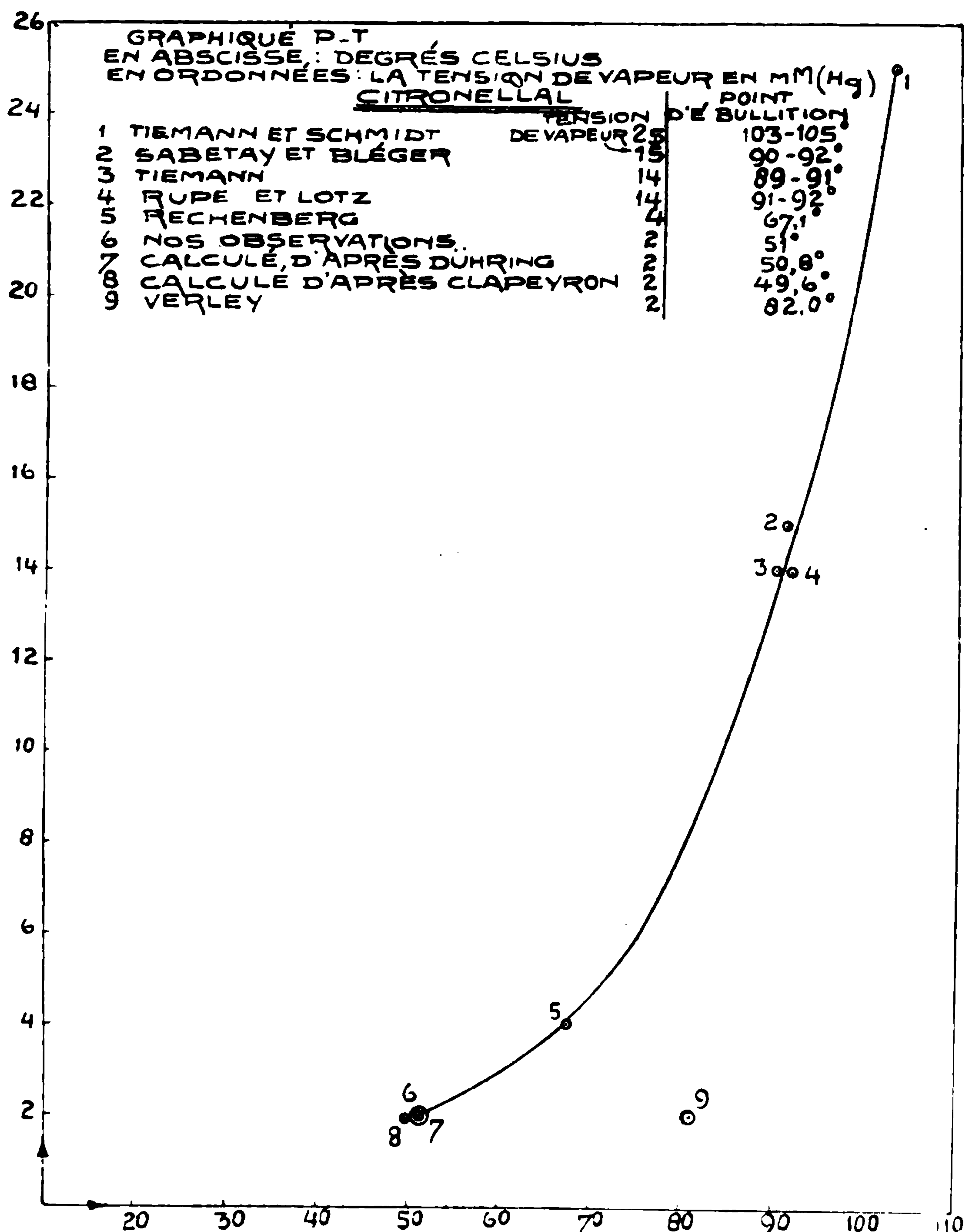
(12) C S. ROBINSON, *The elements of fractional distillation*, New-York. 1922, p. 80.

(13) RECHENBERG, *Einfache und fraktionierte Destillation* Leipzig, 1923, p. 321.

Observateurs	n_D	Calculé n_D^{20} $\frac{\Delta n}{\Delta t} = -0,00045$	Densité 20°/4°
Tiemann et Schmidt (1)	1,4481 (17,5)	1,4470 (20,0)	
Tiemann (2)	1,4461 (17,5)	1,4450 —	
Klages et Sautter (3)	1,4488 (15,0)	1,4465 —	
Semmler (4)	1,448	1,448 —	0,855
Waterman, Nellensteyn et Daamen (5)	1,4481 (20,7)	1,4484 —	0,855
Sabetay et Bléger (6)	1,4475 (18,0)	1,4466 —	
Zimmerman (7)	1,4438 (28.0)	1,4474 —	
Rupe et Lotz (8)			0,8549
Schimmel et Co (9)		1,4479	
Semler (10)		1,4526	0,8627 Point d'ébullition sous 10 mm. : 83,5–87,5]
Verley		1,4534	0,8668

(1) TIEMANN, *D. ch. G.*, 1896, t. 29, p. 904.
(2) TIEMANN, *D. ch. G.*, 1899, t. 32, p. 818.
(3) KLAGES, *D. ch. G.*, 1906, t. 39, p. 1938.
(4) SEMMLER, Die ätherischen Oele, Band 1, 1906, p. 590.
(5) WATERMAN, NELLENSTEYN et DAAMEN, *Rec. Trav. Chim.*, 1927, t. 46, p. 509.
(6) SABETAY et BLÉGER, *Bull. Soc. chim.* (4), 1928, t. 43, p. 345.
(7) ZIMMERMAN, *Pharm. Tijdschrift voor Ned. Indië* 1928, t. 5, p. 293.
(8) RUPE, *D. ch. G.*, 1893, t. 36, p. 2798.
(9) SCHIMMEL, *Ber. Sch.*, 1903, t. 1, p. 21.
(10) SEMMLER, *D. ch. G.*, 1909, t. 42, p. 2015.

Dans le graphique ci-joint nous avons porté respectivement en ordonnées les valeurs de la pression et en abscisses celles des points d'ébullitions correspondants. On voit que l'observation de Verley (n° 9) se trouve tout à fait éloignée de la courbe. Nous avons déterminé le point d'ébullition sous la même pression et nous avons trouvé 51°.



Nous doutons si $1/n = c\lambda^2$ peut être exigé d'après Verley comme conditions pour la pureté des substances. Dans cette équation n = l'indice de réfraction ; λ : la longueur d'onde, c : un nombre constant. Pour la relation entre l'indice de réfraction et la longueur

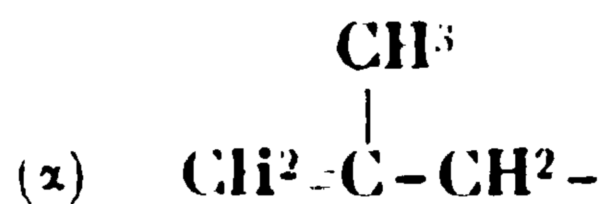
d'onde on a plusieurs équations comme par ex. celles de Cauchy, Ketteler-Helmholtz, Hartmann (14), Sellmayer (15), etc., et nous savons que quelques-unes de ces équations peuvent aussi être appliquées sur des mélanges, comme il résulte des observations sur l'huile de cassia (16). D'ailleurs les valeurs de Verley lui-même, communiquées dans son mémoire et aussi nos observations pour le citronellal pur, ne sont pas en acccord avec son équation $1/n = c.\lambda^2$. On n'obtient pas une droite pour toutes les longueurs d'onde. Nous avons l'opinion qu'il était nécessaire de fixer l'attention sur les faits signalés ci-dessus à cause de la possibilité qu'on trouve sous peu de temps dans la littérature encore plus de constantes physiques tout à fait improbables qu'à présent. Sous ce rapport il est remarquable que dans un des livres suppléments de Beilstein paru l'année passée (17) on trouve pour le citronellal des valeurs absurdes (à comparer un mémoire d'un de nous (18) et aussi le livre de Gildemeister-Hoffmann (19).

(Delft, laboratoire de Chimie industrielle de l'Ecole supérieure de Delft.)

N° 14. — Emploi de l'ozone pour la détermination de la constitution des composés non saturés; par M. Jean DŒUVRE.

(10.1.1929.)

On rencontre fréquemment dans les composés terpéniques non saturés les groupements méthylène (α) et isopropylidène (β) :



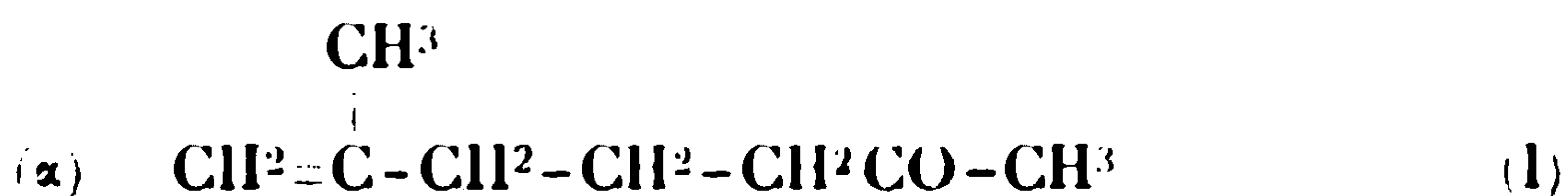


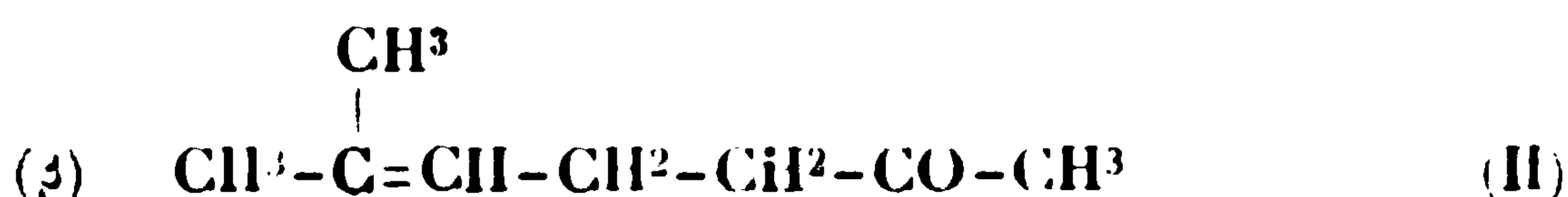
Ces deux enchaînements existent d'ailleurs simultanément dans un certain nombre de composés, et leur présence a été surtout mise en évidence, au moyen de l'ozone, par Harries et ses élèves (1), dans l'étude du citronnellal et du citronnellol. Ces chimistes n'établirent pas un bilan complet de la réaction d'ozonisation, en parti-

(14) O. D. Chwolson, *Lehrb. der Physik*, II, Braunschweig, 1904. p. 416.
(15) H. Kayser, *Handbuch der Spectroscopie*, Bd. 4, Leipzig, 1908, p. 300.
(16) H. Kayser, *l. c.*, blz, 506.
(17) Beilstein, *Handbuch der organ. Chemie*, 4e Aufl., Erstes Ergänzungswerk, Bd. I, 1928, p. 386.
(18) *Recueil trav. chim.*, 1927, t. **46**, p. 509.
(19) Gildemeister-Hoffmann, *Die aetherischen Oele*, Leipzig, 1928. p. 519.
(1) Harries et Himmelmann, *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 2187; Harries et Comberg, *Ann. Chem.*, 1915, t. 410, p. 1, 40; voir aussi Rupe et Jaeger, *Ann. Chem.*, 1914, t. **402**, p. 150.

culier ils ne dosèrent pas les éléments provenant de l'enchaînement terminal méthylénique.

En collaboration avec MM. Grignard et Escourrou (2), nous avons étudié, il y a quelques années, une méthode d'ozonisation quantitative permettant de déterminer les proportions de deux formes isomériques existant dans la méthylheptènone naturelle : la forme α ou méthylénique (I) et la forme β ou isopropylidénique (II) :





Nous avons poursuivi, en collaboration avec M. Grignard (3), nos recherches dans l'application de l'ozone pour la détermination de la constitution d'un certain nombre de composés terpéniques non saturés, en particulier nous avons examiné le citronnellal, le citronnellol et le rhodiuol. Ce mode d'emploi de l'ozone a été critiqué récemment par Verley (4).

Nous nous proposons, dans le présent mémoire, de donner une étude détaillée de cette méthode d'ozonisation quantitative et dans uue prochaine publication nous répondrons aux objections formulées par Verley.

En principe, cette méthode consiste à soumettre le composé étudié à l'action de l'ozone et à doser, après décomposition par l'eau, les corps ayant pris naissance, dans le cas de la forme α : l'aldéhyde formique, l'acide formique et l'acide carbonique; pour la forme β : l'acétone. La connaissance de ces éléments permet de déterminer les proportions des isomères contenues dans le corps examiné.

Ozonisation. — Dans toutes les recherches effectuées nous avons utilisé de l'ozone obtenu par l'action de l'effluve électrique sur de l'oxygène gazeux sec.

Les essais étant quantitatifs, nous nous sommes efforcés de ne perdre aucune partie du corps ozonisé ou de ses produits de décomposition dont certains sont assez volatils. Pour atteindre ce but, il était nécessaire d'éviter des entraînements mécaniques et, par suite, de faire agir sur le corps étudié un volume faible d'oxygène ozonisé et riche en ozone.

D'autre part, comme l'ont montré les recherches de Harries (5), l'utilisation de l'oxygène ozonisé à haute teneur d'ozone, 14 0/0

(2) Grignard, Dœuvre et Escourrou, *C. R.*, 1923, t. 177, p. 669.
(3) Grignard et Dœuvre, *C. R.*, 1928, t. 187, p. 270, 330.
(4) Verley, *Bull. Soc. chim.*, 1928, t. 43, p. 845, 854.
(5) Harries, *Lieb. Ann.*, 1910, t. 374, p. 288; *Zeit. Elektroch. Ch.*, 1911, t. 17, p. 629; *Zeit. Elektroch. Ch.*, 1912, t. 18, p. 129; *D. ch. G.*, 1912, t. 45, p. 936; *Lieb. Ann.*, 1912, t. 390, p. 235.

par exemple, donne lieu à la formation d'oxozonides, c'est-à-dire des composés ayant fixé O^4; toutefois l'existence de l'oxozone dans l'ozone semble douteuse d'après Riesenfeld et Schwab (6).

Quoique la décomposition des oxozonides conduise à des produits de coupure identiques à ceux donnés par l'hydrolyse des ozonides, nous avons préféré utiliser de l'oxygène ozonisé à teneur voisine de 6 à 7 0/0 d'ozone, parce que dans ces conditions il se forme surtout des ozonides normaux.

L'appareil producteur d'ozone est constitué par trois tubes de Guntz, c'est-à-dire des tubes de Berthelot doublés; ceux-ci sont suspendus dans des bocaux de verre, remplis d'eau acidulée à 5 0/0 de SO^4H^2, formant l'armature externe reliée à la terre. Les tubes intérieurs contenant de l'eau acidulée jouent le rôle d'armature interne.

Au point de vue physique proprement dit, c'est-à-dire pour le passage des gaz et au point de vue électrique les trois tubes sont disposés en parallèle.

Les armatures internes sont reliées à un des pôles du secondaire d'un transformateur présentant un voltage de 8000 volts euviron, l'autre pôle étant à la terre; le transformateur est actionné par une commutatrice fonctionnant avec un voltage de 80 volts sous une intensité de un ampère environ et avec une fréquence égale à 50.

L'oxygène est desséché par barbotage dans SO^4H^2 concentré et passe avec un débit de $2^l,2$ à l'heure; dans ces conditions, on obtient 7 gr. d'ozone dans 100 gr. du mélange oxygène + ozone, soit une production horaire de $0^{gr},22$ d'ozone.

Le corps à ozoniser est dilué dans un solvant; parmi les composés pouvant remplir ce rôle nous avons examiné l'emploi de de $CHCl^3$, CCl^4 et CH^3COOH.

Les deux dérivés chlorés résistent relativement bien à l'action de l'ozone, mais ils sont facilement volatils et donnent lieu, pendant le barbotage d'ozonisation, à des phénomènes d'entraînement des produits étndiés.

En outre, les ozonisations faites dans ces composés chlorés, produisent, après décomposition par l'eau, une certaine quantité de peroxyde d'acétone, corps solide légèrement soluble dans l'eau et diflicilc à rassembler complètement, ce qui contribue à fausser le dosage d'acétone.

Nous avons choisi comme solvaut l'acide acétique et ce corps nous a paru être le mieux approprié pour l'ozonisation quantitative que nous voulions réaliser.

Grâce à la solubilité de l'acide acétique dans l'eau, l'absorption des produits entraînés est facile. La plupart des ozonides formés sont solubles dans ce milieu et après hydrolyse ne donnent pas lieu à la formation de peroxyde d'acétone.

En outre, l'acide acétique pur n'est pas attaqué d'une façon sen-

(6) RIESENFELD et SCHWAB, *D. ch. G.*, 1922, t. 55, p. 2088.

sible par l'ozone (7) ou l'eau oxygénée (8) et il crée un milieu acide évitant la formation de la forme énolique de l'acétone, l'isoacétone CH^2=C-CH^3, laquelle est oxydable par ces agents d'oxydation.



OH

L'acide acétique pur (9) s'obtient à partir de l'acide ordinaire par traitement avec MnO^4K ou CrO^3.

Nous avons soumis de l'acide acétique pur, additionné de 20 0/0 d'eau, à l'action de l'ozone pendant 8 heures. Nous n'avons constaté, pendant l'ozonisation, aucun dégagement de CO^2, si ce n'est celui existant dans l'air de l'appareillage. La solution acétique ne contenait pas de H^2O^2, elle donnait une réaction négative avec $FeCy^6K^3$ + $FeCl^3$. En outre, le formaldéhyde n'a pu être décelé et le dosage de l'acide formique par HgO rouge n'a donné qu'une quantité négligeable de CO^2.

Un mélange de 0^{cc},6 de perhydrol à 30 0/0 et 2 cc. d'acide acétique pur a été abandonné pendant 48 heures, à la température ambiante, dans un ballon bouché. Après destruction de H^2O^2 par une solution de SO^2, le dosage de l'acide formique par HgO rouge n'a donné que des traces de CO^2.

Ces deux essais confirment la résistance de CH^3COOH à l'oxydation et ils montrent que le solvant d'ozonisation n'est pas susceptible de donner lieu à la formation de produits troublant les dosages d'aldéhyde et d'acide formiques.

Il a été constaté par Harries que, même pendant l'ozonisation en milieu anhydre, il se produisait dans certains cas un dédoublement des ozonides. Effectuant nos ozonisations en milieu hydro-acétique, c'est-à-dire dans des conditions favorables pour obtenir la coupure des ozonides au cours même de l'ozonisation, il était nécessaire d'examiner l'action de l'ozone sur l'acétone.

Harries a déjà signalé l'absence de réaction entre l'acétone et l'ozone (10). Nous avons confirmé ce fait par l'essai suivant : 16 gr. d'acide acétique pur, 4 gr. d'eau distillée, 1^{gr},20 d'acétone pure (11) sont traités, à 0°, par un courant d'oxygène ozonisé pendant 4 heures. La solution obtenue ne contenait pas d'aldéhyde formique, pas de CH^3-CHO recherché par la réaction de Rimini (nitroprussiate de soude + pipéridine) ; l'eau oxygénée n'a pu être décelée. Le dosage d'acide formique par HgO n'a donné que des

(7) Gorup, Besanez, *Lieb. Ann.*, 1859, t. **110**, p. 86 ; 1863, t. **125**. p. 207 ; Harries, *Lieb. Ann.*, 1910, t. **374**, p. 288. — Harries, *Untersuchungen über das Ozon*, Berlin, J. Springer, 1916, p. 3.

(8) Hokpins et Cole, *Chem. Soc.*, 1901, t. **80**, p. 310 ; Dakin, *C.*, 1908, I, p. 1259 ; *Am. Ch.*, *J.*, 1910, t. **44**, p. 41 ; Wieland, *Lieb. Ann.*, 1924, t. **436**, p. 229, 244 ; Knoop et Gehrke, *Zeit. physiol. Ch.*, 1925, t. **146**, p. 63.

(9) Orton et Bradfield, *Chem. Soc.*, 1924, t. **125**, p. 960 ; Daniel, *J. pharm. Ch.*, 1927, t. **5**, p. 851.

(10) Harries, *Lieb. Ann.*, 1910, t. **374**, p. 288 ; *Unters. üb. das ozon*, p. 2.

(11) L'acétone pure a été obtenue par la méthode de Shipsey et Werner, *Chem. Soc.*, 1913, t. **103**, p. 1255, c'est-à-dire en passant par la combinaison moléculaire de l'acétone avec NaI.

traces de CO^2. Le dosage d'acétone accusait une perte de 0,7 0/0, due vraisemblablement aux manipulations.

Nous pouvons conclure de cet essai que l'acétone n'est pas soumise à l'action oxydante de l'ozone en milieu acétique.

Des essais antérieurs (12) ont montré que l'acétone subit une forte oxydation, en milieu alcalin, par H^2O^2, tandis qu'en milieu neutre l'attaque est très faible. Il est vraisemblable d'admettre que, dans un pareil milieu alcalin, l'acétone passe partiellement sous sa forme énolique, l'isoacétone $CH^2{=}C{-}CH^3$, en équilibre avec la



OH

forme cétonique $CH^3{-}CO{-}CH^3$. En effet, récemment, Evans et Nicoll (13) ont montré l'existence de cette formule énolique en milieu alcalin.

Il était donc important d'examiner si, en présence d'acide acétique et avec des concentrations de H^2O^2 identiques à celles des ozonisations quantitatives, l'acétone était soumise à une action oxydante.

Essai. — 8 cc. d'acide acétique pur, 2 cc. d'eau distillée, $0^{gr},80$ d'acétone pure sont additionnés de $1^{cc},2$ de perhydrol à 30 0/0, soit environ 1/100 molécule de H^2O^2. On abandonne pendant trois heures à la température ordinaire, on dilue à 100 cc. et on laisse en contact pendant seize heures. Cette solution ne contenait alors ni formaldéhyde, ni aldéhyde éthylique pouvant provenir de CH^3-CO-COOH. Aucun corps réducteur n'a été trouvé après addition de SO^3NaH pour détruire H^2O^2 et mélange avec une solution alcaline d'iodomercurate de potasse. L'acide formique dosé par HgO n'y existait pas. Le dosage d'acétone, effectué après distillation suivant le mode opératoire indiqué plus loin, accusait un déficit de 1,4 0/0 correspondant aux pertes occasionnées par la distillation.

Cet essai a été conduit dans des conditions voisines de celles des ozonisations et permet de conclure qu'en milieu acétique il n'y a aucune oxydation de l'acétone par H^2O^2.

Appareil d'ozonisation. — Il est constitué par quatre barboteurs en verre rodés (genre flacons de Durand) d'une contenance de 80 cc. environ et munis aux extrémités des tubes d'une cuvette pour faire des joints de mercure (fig. 1).

Ces barboteurs sont réunis à l'appareil producteur d'ozone ou entre eux au moyen de tubes de verre plongeant dans les joints de mercure.

Le premier barboteur contient la substance étudiée (environ de 1/100 à 2/100 de molécule-gramme) dissoute dans 8 à 10 cc. d'acide acétique pur additionné de 2 cc. d'eau distillée récemment bouillie. L'addition d'une petite quantité d'eau, tout en permettant l'obtention d'un milieu homogène, rend possible le refroidissement de la solution acétique au voisinage de 0°.

Les trois autres barboteurs contiennent chacun 15 à 20 cc. d'eau destinés à arrêter les produits entraînés par le courant gazeux.

(12) WITZEMANN, *Journ. of. biol. Ch.*, 1918, t. **35**, p. 83.
(13) EVANS et NICOLL, *Am. Soc.*, 1925, t. **47**, p. 2789.

Dans certains cas il a été ajouté un 5e barboteur contenant de la baryte titrée pour absorber CO^2 prenant éventuellement naissance pendant l'ozonisation, mais dans la plupart des essais cette quan-

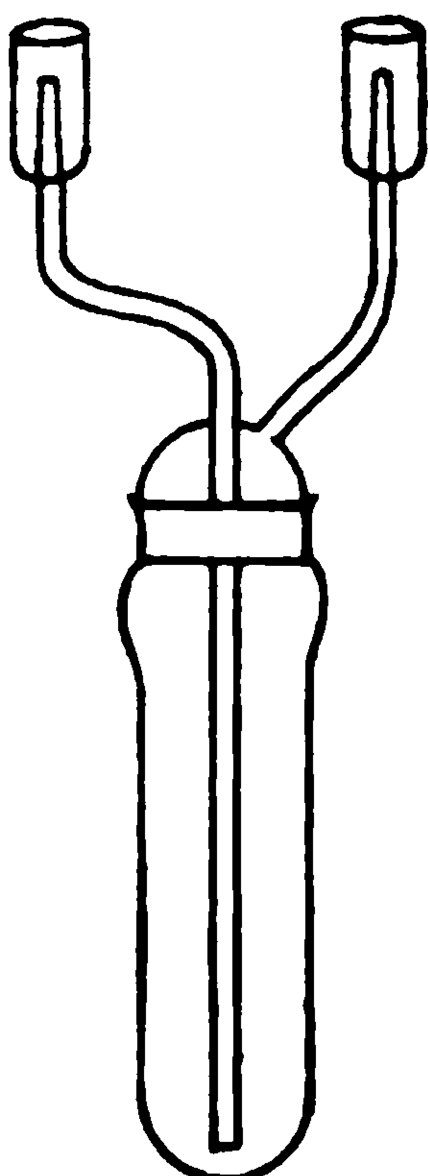


Fig. 1

tité s'est montrée très faible, de sorte que cette précaution n'est pas nécessaire.

Les barboteurs sont refroidis par de la glace et l'ozonisation est terminée lorsque l'odeur de l'ozone apparaît fortement à la sortie du dernier barboteur. On prolonge néanmoins l'essai pendant encore une 1/2 heure.

Les contenus des barboteurs sont réuuis dans un ballon jaugé de 100 cc. par exemple. L'appareillage est lavé soigneusement avec de l'eau distillée. La solution aqueuse est abandonnée pendant une douzaine d'heures à la température ordinaire et utilisée alors pour les recherches analytiques.

Après ce séjour à la température ordinaire, examinons quelle est la composition du milieu d'hydrolyse.

Supposons que le corps ozonisé comporte le mélange des deux formes isomériques α et β; la forme α $CH^2{=}\overset{CH^3}{\overset{|}{C}}-$ pourra donner les corps suivants : aldéhyde et acide formiques, CO^2, une cétone et un peroxyde de cétone; la forme β $CH^3{-}\overset{CH^3}{\overset{|}{C}}{=}$ pourra conduire à l'acétone, à un aldéhyde, à un peroxyde d'aldéhyde et à un acide. En outre, il existera une certaine partie des ozonides n'ayant pas encore subi l'hydrolyse, de l'acide acétique et H^2O^2.

Cet ensemble de corps constitue un système en évolution, par suite de la décomposition des ozonides et de l'action oxydante de l'eau oxygénée.

Pour effectuer le dosage des composés provenant de la forme α,

c'est-à-dire l'aldéhyde et l'acide formiques ainsi que CO^2, nous soumettons des parties aliquotes de la solution d'ozonisation (14) à l'action de SO^2 dans les conditions décrites ultérieurement. De cette façon la partie des ozonides non décomposés est réduite, il en est de même des peroxydes d'aldéhyde et de cétone, H^2O^2 est détruite et l'évolution du système est arrêtée : le dosage des composés caractéristiques de la forme α peut alors être effectué.

Dosage de l'aldéhyde formique. — Ce dosage est effectué colorimétriquement, au moyen du réactif de Grosse-Bohle, par comparaison, avec des types à teneur connue en aldéhyde formique. Ce réactif ne donne, en présence de HCl, une coloration rouge violacé qu'avec l'aldéhyde formique (15). Cependant quelques aldéhydes font exception à cette règle : l'acroléine et l'acide glyoxylique ont été signalés (16) comme donnant une réaction positive. En outre, nous avons constaté la formation d'une coloration violacée avec l'aldéhyde glycolique.

Parmi les aldéhydes essayés qui n'ont pas donné de coloration, dans les conditions indiquées ci-dessus, nous mentionnerons : l'éthanal, le propanai, l'isobutanal, l'isovaléral, l'œnanthol, l'aldéhyde lévulique, le diméthyl-2.6-heptène-2-al-7, le citral, le citronnellal et le benzaldéhyde.

Le réactif est préparé de la manière suivante : 1 gr. de chlorhydrate de rosaniline est dissous dans 500 cc. d'eau, cette solution est additionnée de 25 gr. de sulfite de soude cristallisé préalablement dissous, puis de 15 cc. de HCl ($d = 1,12$). On complète à un litre. Après un ou deux jours il est obtenu un liquide à peine coloré en jaune qui est prêt à servir après filtration.

Ce réactif contient du SO^2 libre qui pourra jouer, vis-à-vis de la solution d'ozonisation, le rôle réducteur dont il a été fait mention plus haut. En outre, il y a lieu de remarquer que la coloration rouge violacé n'est pas celle de la fuchsine primitive, mais est due à un composé renfermant dans sa molécule de l'anhydride sulfureux combiné. Il y aura donc nécessité d'employer une quantité suffisante de réactif pour lui faire remplir d'abord le rôle de réducteur, puis lui permettre de donner naissance à la matière colorante.

Lorsque la concentration en aldéhyde formique est élevée, il y a formation d'une teinte rouge violacé intense rendant impossibles des comparaisons colorimétriques, il faut éviter d'atteindre cette forte intensité de coloration et conduire les essais de manière à obtenir seulement une légère teinte violacée.

Le mode opératoire est le suivant : des quantités mesurées de la solution d'hydrolyse sont placées dans des tubes à essai de même

(14) Dans certains cas, il existe une huile peu soluble dans le milieu hydro-acétique, aussi avant d'effectuer les prélèvements il est bon d'ajouter de l'acide acétique pur afin d'obtenir un milieu aussi homogène que possible permettant la prise d'essai sur un échantillon moyen.

(15) GROSS-BOHLE, *Zeit. f. Unters d. Nahr.*, 1907, t. **14** p. 89; FINCKE, *Zeit. f. Unters. d. Nahr*, 1914, t. **27**, p. 246.

(16) ROSENTHALER, *Der Nachweis organischer Verbindungen*, Enke, Stuttgart, 1914, p. 939.

diamètre ; on ajoute de l'eau distillée pour obtenir 5 cc. environ, puis $1^{cc},5$ de HCl ($d = 1,12$) et 3 cc. de réactif de Grosse-Bohle, on complète finalement à 10 cc. En même temps on prépare des types d'aldéhyde formique à teneur connue. Après un temps variable, depuis quelques minutes jusqu'à plusieurs heures, il apparaît une coloration violacée ; après une dizaine d'heures on effectue la comparaison colorimétrique. A titre d'indication les types étaient obtenus à partir de $0^{cc},25$ à $0^{cc},10$ d'une solution titrant en aldéhyde formique $0^{gr},150$ par litre.

La précision de ce dosage n'est pas très grande, elle est de l'ordre de 5 à 10 0/0 environ, mais il faut remarquer que les pourcentages moléculaires d'aldéhyde formique rencontrés sont, en général, faibles et par suite cette erreur influe peu sur les résultats totaux des formes α et β.

Dosage de l'acide formique. — A cet effet nous utilisons une réaction signalée depuis longtemps par Liebig (17) : l'acide formique chauffé à l'ébullition avec HgO rouge est complètement transformé en CO^2, le dosage du gaz carbonique dégagé dans cette opération indique la quantité d'acide formique mis en jeu.

On sait que l'acide acétique est stable dans des conditions identiques et qu'un grand nombre de corps, soumis à l'action oxydante de HgO rouge ou de l'acétate de mercure, donnent lieu à un dégagement important de CO^2 seulement par une ébullition prolongée.

Le principe du dosage de l'acide formique, au moyen de HgO, en présence des divers produits existant dans la solution d'hydrolyse des ozonides, est basé sur le fait suivant : la vitesse de formation de CO^2 provenant de l'acide formique est grande par rapport à celle représentée par l'apparition de CO^2 dû à une oxydation secondaire des produits d'accompagnement.

La réalisation pratique de ce dosage exigera une ébullition de courte durée et un essai de correction pour déterminer la quantité de CO^2 ayant une origine autre que celle de l'acide formique.

Nous avons reconnu que l'acétone, l'acétol, les acides lévulique et glycolique ne donnent pas de dégagement sensible de CO^2 par chauffage, à l'ébullition, en présence de HgO rouge et d'acétate de mercure. Par contre, les sels de mercure des acides acétique et lévulique, chauffés à l'ébullition, en présence de H^2O^2, avec des concentrations voisines de celles des solutions des ozonides, subissent une oxydation notable.

Avant le dosage de l'acide formique il est donc nécessaire de détruire l'eau oxygénée existant dans la solution étudiée, cette destruction sera réalisée par l'addition de SO^2, lequel doit être ajouté, comme nous l'avons indiqué précédemment, afin d'arrêter l'évolution de la solution et donner un système stable dans un état aussi voisin que possible de celui obtenu au cours du dosage de l'aldéhyde formique.

La technique du dosage est la suivante : la réaction est effectuée

(17) Liebig, *Lieb. Ann.*, 1832, t. 3, p. 208 ; 1836, t. 17, p. 74 ; Göbel, *Pharm. Centralbl*, 1833, t. 4, p. 224 ; Varet, *C. R.*, 1905, t. 140, p. 1642 ; *Bull. Soc. chim.*, 1905, t. 33, p. 957.

dans un ballon à gros col de 80 cc. environ, muni d'un bouchon de caoutchouc dans lequel passent deux tubes de verre, l'un s'enfonçant profondément dans le ballon et servant à faire passer un courant d'air privé de CO^2, l'autre tube affleure le bouchon, possède une hauteur de 25 cm. en forme de U renversé et est relié à deux barboteurs contenant un excès de baryte titrée : 4 fois la quantité théorique. Ce dosage est effectué simultanément avec celui de l'aldéhyde formique. On prélève un volume de la solution étudiée suffisant pour obtenir un dégagement de CO^2 correspondant à 10 cc. environ de baryte *n*/10, on ajoute une solution aqueuse de SO^2 en léger excès pour réaliser la réduction totale signalée précédemment, il y a lieu de noter que les fonctions aldéhyde ou cétone existant avant l'action de l'ozone peuvent donner des peroxydes et par suite exiger pour leur réduction une molécule de SO^2. On laisse en contact pendant 5 minutes, puis on ajoute un excès de HgO rouge (18), 8 gr. environ, on bouche et on agite. Après quelques instants on ne perçoit plus l'odeur de SO^2, l'excès de ce réducteur se combine avec HgO pour donner un sulfite mercuro-mercurique. On procède alors au dégagement de CO^2 dans les conditions ci-après : 5 minutes pour porter à l'ébullition, 10 minutes d'ébullition légère (en évitant de faire monter la vapeur d'eau dans le tube ascendant), 15 minutes de balayage par de l'air privé de CO^2. Il est bon de faire passer, pendant toute la durée du chauffage, un très léger courant d'air pour éviter l'obstruction du tube plongeant dans le ballon. Lorsque l'opération de balayage est terminée, on remplace les flacons barboteurs pour un nouveau barboteur contenant de la baryte titrée et on répète les opérations de chauffage et de balayage comme ci-dessus. Cette manière d'opérer est considérée comme un essai de correction pour déterminer la quantité de CO^2 — d'ailleurs en général faible — provenant d'une autre origine qne celle de l'acide formique primitif.

Dosage de l'acétone.

Le pourcentage de la forme isomérique β est obtenu par la détermination de l'acétone formée, laquelle est isolée en soumettant une partie aliquote de la solution d'ozonisation à la distillation.

Les solutions diluées d'acétone soumises à la distillation cèdent ce composé presque complètement si on poursuit l'opération pendant un temps assez long (19).

L'appareil que nous employons est un ballon de 200 cc. sur lequel est soudé directement une colonne droite à pointes haute de 30 cm. et reliée à un réfrigérant descendant. Le tube de sortie plonge dans de l'eau contenue dans un petit ballon; le contact entre le ballon et le tube descendant est assuré au moyen d'un

(18) L'emploi de HgO jaune est à éviter, il donne lieu à des phénomènes d'oxydation secondaire assez importants.

(19) Marriott, *Journ. of biol. Ch.*, 1913, t. **16**, p. 281; Guillaumin, *Journ. de Ph. et de Ch.*, 1923, t. **28**, p. 181, 233.

bouchon de liège percé d'un petit trou. Le ballon est refroidi dans de l'eau glacée.

Essai. — 1/100 molécule-gramme d'acétone dissoute dans 100 cc. d'eau a été soumise à la distillation pendant 40 minutes, de façon à maintenir une ébullition légère et telle qu'à la fin de l'opération la vapeur d'eau parvienne jusqu'au sommet du réfrigérant. Le distillat contenait une quantité d'acétone représentant seulement un déficit de 1,5 0/0 par rapport à l'acétone primitive.

Nous effectuons les dosages d'acétone par la méthode de Messinger (20) à l'hypoiodite de soude. Pour obtenir des résultats satisfaisants il est bon de ne pas s'éloigner sensiblement d'un temps de contact de 15 minutes.

La solution d'hydrolyse de l'ozonide, après les prélèvements pour les dosages de l'aldéhyde et de l'acide formique, est soumise à la distillation dans l'appareil décrit ci-dessus. Ainsi la décomposition de l'ozonide est achevée et nous nous sommes assurés que l'acétone distillée dans ces conditions, en présence de H^2O^2, n'est pas altérée par cet agent d'oxydation.

La distillation est conduite très lentement de manière à ce que la vapeur d'eau atteigne le sommet du réfrigérant seulement à la fin de l'opération, la durée totale de celle-ci est d'une heure environ.

Néanmoins, il arrive fréquemment qu'une petite fraction de produits à fonction aldéhydique ou cétonique est entraînée, en même temps que l'acétone, par la vapeur d'eau.

Lorsque ce phénomène a eu lieu, le distillat acétonique est soumis à une nouvelle distillation sur MnO^4K en présence d'acide acétique, ce qui a pour effet d'oxyder les produits secondaires mélangés à l'acétone, mais il y a lieu d'observer que cette dernière subit, elle-même, une légère oxydation.

Nous avons déterminé l'importance de la correction à faire subir par suite de cette deuxième distillation.

1/100 de molécule-gramme d'acétone + 150 cc. d'eau + 1 gr. de MnO^4K + 8 cc. acide acétique soumis à la distillation, comme il est indiqué ci-dessus, donnent lieu à une perte d'acétone de 5 0/0 (oxydation + perte de manipulation) :

Avec $\frac{0,57}{100}$ mol. d'acétone la perte est de ..... 8,8 0/0.

Avec $\frac{0,44}{100}$ mol. d'acétone la perte est de 9,6

Dans l'indication des résultats, nous tenons compte du terme de correction provenant de la perte d'acétone au cours de la première distillation et, le cas échéant, de celui afférent à la deuxième distillation.

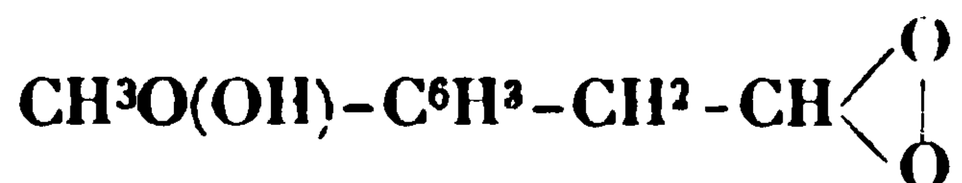
Il est assez difficile d'avoir une idée exacte de l'approximation de cette méthode de détermination de la forme β, néanmoins nous

(20) MESSINGER, *D. ch. G.*, 1888, t. 21, 3336 ; GOODWIN, *Am. Soc.*, 1920, t. 42, p. 39.

pensons que, dans la plupart des cas, on peut compter sur 5 0/0 environ.

Valeur de la méthode d'ozonisation quantitative. — Verley (21) a critiqué le principe même de la méthode, en disant que si la décomposition des ozonides peut fournir de précieuses indications sur la position d'une double liaison, elle ne peut servir de base à une détermination quantitative : il peut se produire des migrations partielles lors de la décomposition des ozonides. A l'appui de sa manière de voir, ce chimiste signale que l'action de l'ozone sur l'eugénol lui a donné de la vanilline et de l'homovanilline.

En soumettant l'ozonide de l'eugénol à l'action réductrice du zinc et de l'acide acétique, Harries et Haarmann (22) ont obtenu uniquement de l'homovalline et ils ont expliqué l'obtention de la vanilline, dans le cas où l'ozonide n'est pas réduit, au moyen de la formation d'un peroxyde d'homovanilline instable :



Celui-ci se transforme immédiatement en vanilline et CH^2O.

En effectuant une ozonisation quantitative sur de l'eugénol nous avons dosé :

Aldéhyde formique.....	25 0/0	131 0/0
Acide formique.........	106	

Ces résultats s'accordent partiellement avec l'hypothèse d'Harries et Haarmann.

Dans ce cas de l'eugénol, la méthode se trouve en défaut, mais cela n'est pas dû à son principe même, il se produit des transformations secondaires affectant les produits de coupure de l'ozonide et donnant naissance à des corps identiques à ceux que nous voulions doser, ce qui contribue à fausser les résultats. L'expérience des chimistes allemands montre bien que l'on obtient une coupure normale de l'ozonide en réalisant certaines conditions expérimentales.

Nous sommes avertis de l'impossibilité d'appliquer, dans ce cas particulier, notre méthode, puisque la somme aldéhyde formique + acide formique = 131 0/0 au lieu de 100 0/0, en ne tenant pas compte de l'isoeugénol accompagnant en petite quantité l'eugénol étudié et qui a été décelé par l'existence de $CH^3.CHO$ dans les prodnits d'ozonisation.

Pour ce qui concerne l'application aux composés terpéniques acycliques non saturés, il existe dans le dosage simultané des 2 formes α et β un recoupement de la valeur de l'ozonisation quantitative.

Il est encore possible d'objecter que l'acétone, sous la forme de peroxyde, pourrait conduire à la formation d'acétol, d'acide pyruvique, d'acide formique et de CO^2.

(21) Verley, *Bull. Soc. chim*, 1924, t. 35, p. 609, 1653.
(22) Harries et Haarmann, *D. ch. G.*, 1915, t. 48, p. 32.

Le peroxyde d'acétone n'apparaît pas dans les ozonisations faites en milieu acétique, mais il pourrait être complètement transformé.

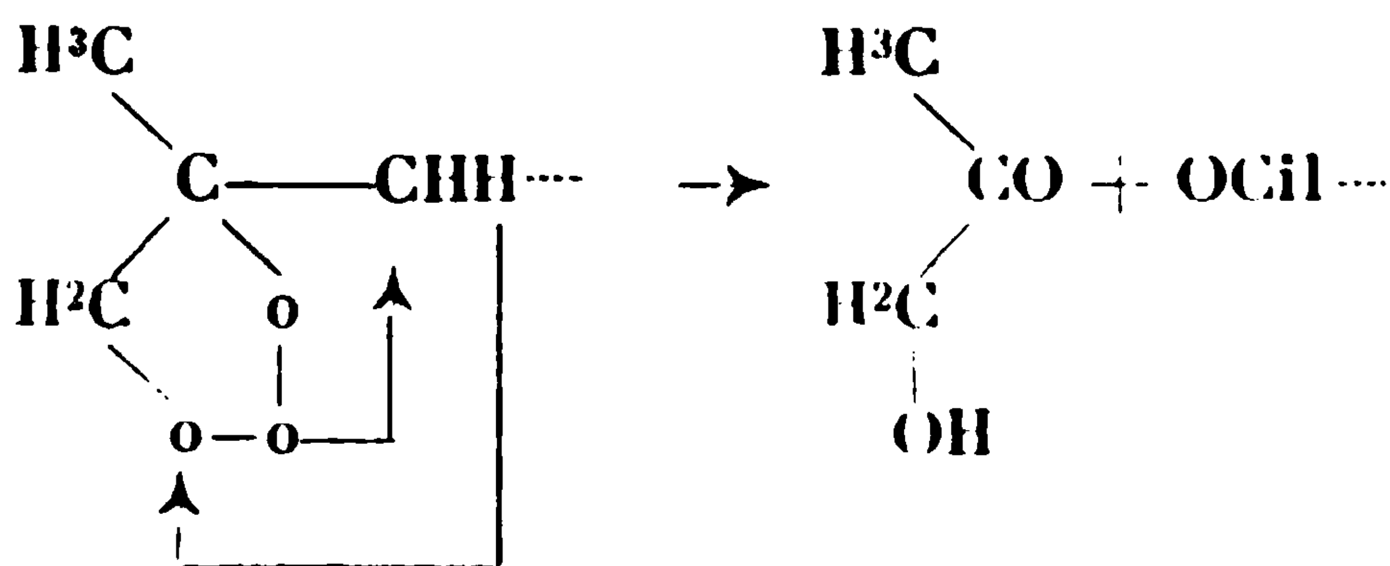
Cette hypothèse parait peu vraisemblable ; en effet, ce peroxyde est très stable (23) vis-à-vis de la plupart des réactifs. Il n'est pas modifié par l'acide acétique et nous avons vérifié que mis en contact avec H^2O^2, dans un pareil milieu acide, il ne donne pas lieu à la production de corps réducteurs, même à 100°.

L'acétol ne recolore pas le réactif de Grosse-Bohle en présence de HCl et il résiste à l'action oxydante de H^2O^2 pour des conditions voisines de celles d'ozonisation. En outre il ne trouble pas le dosage d'acide formique par HgO, sauf eu milieu alcalin (24).

L'existence de CH^3-CO-COOH n'a jamais été décelée au cours des ozonisations effectuées.

Cependant Harries et Comberg (25) en ozonisant l'acétal diméthylique du citronnellal ont isolé de l'acétol à raison de 4 0/0 environ. Ils expliquent cette formation d'acétol en supposant que l'ozonide normal se fait en premier lieu, puis il se produit une transposition moléculaire donnant naissance à cet alcool cétonique.

Le schéma ci-dessous représente ces phénomènes :



Si on admet cette transposition, l'acétol formé proviendrait de la forme α ce qui ne modifierait pas le dosage d'acétone mais affecterait seulement le dosage formol + acide formique, de sorte que le total serait inférieur à 100 0/0.

Il nous semble plus vraisemblable de supposer que l'ozonisation effectuée dans l'hexane — milieu énolisant — doit donner naissance à une certaine quantité d'isoacétone $CH^2{=}C(OH){-}CH^3$, et celle-ci fixe une molécule de H^2O^2 pour conduire à CH^3-CO-CH^2OH.

Sans entrer dans les détails d'une réponse — qui sera faite prochainement — à la critique récente de Verley (26), nous mentionnerons les résultats obtenus en soumettant à l'action oxydante de MnO^4K puis de CrO^3 des échantillons de méthylhepténone et de citronnellal étudiés par ozonisation quantitative :

(23) PASTUREAU, *Thèse doctorat*, Bordeaux, 1910, p. 22.
(24) KLING, *Thèse doctorat*, Paris, 1905, p. 59; DENIS, *Am. Chem. J.*, 1907, t. **38**, p. 580.
(25) HARRIES et COMBERG, *A.*, 1915, t. **410**, p. 1, 10.
(26) VERLEY, *Bull. Soc. chim.*, 1928, t. **43**, p. 854.

		Ozonisation 0/0	$MnO^4K + CrO^3$ 0/0
Méthylhepténoue naturelle.	Acétone trouvée.	93	82
Citronnellal...............	— — .	84	78

Ces faits montrent que l'action isomérisante de l'ozone sur la position d'une double liaison doit se produire assez faiblement, si toutetois elle a lieu.

Naturellement une étude analytique effectuée sur un milieu aussi complexe que la solution d'hydrolyse des ozonides ne saurait conduire à des résultats d'une précision rigoureuse. Néanmoins dans la plupart des cas étudiés, les pourcentages moléculaires obtenus pour la somme acétone + formaldéhyde + acide formique s'éloignent peu de 100 0/0 et nous pensons que ces résultats étayent d'une façon sérieuse la valeur de la méthode d'ozonisation quantitative.

Cette méthode d'ozonisation que nous pratiquons depuis 1923 a pu être employée, avec des résultats satisfaisants, par Grignard et Savard (27) dans l'étude de la pulégone et de l'isopulégone. Elle a été utilisée pour la détermination de la constitution de composés terpéniques par Escourrou (28) quia mis en œuvre, dans certains cas, un mode opératoire différent. Récemment Savard (29), en étudiant les spectres d'absorption dans l'ultra-violet d'un mélange de pulégone et d'isopulégone, a retrouvé sensiblement des proportions identiques à celles obtenues antérieurement par une étude, au moyen de l'ozone, sur le même mélange.

Enfin par cette méthode nous avons étudié l'oxyde de mésityle (30) et un certain nombre de composés terpéniques non saturés, ce qui nous a permis de résoudre le problème de la constitution du citronnellol et du rhodinol (31).

Nous devons nos meilleurs remerciements à notre collègue G. Duch pour sa précieuse collaboration dans l'installation et le montage des différents appareils producteurs d'ozone.

(Laboratoire de chimie générale, Faculté des Sciences de Lyon).

N° 15. — Synthèse de la diméthoxy-1.5-pentanone-2; par R. PAUL.

(8.12.1928.)

Cette nouvelle cétone, dont nous avions besoin pour d'autres recherches, a été préparée par la condensation du nitrile méthoxyacétique avec le dérivé magnésien de l'iodométhoxypropane-1.3.

(27) GRIGNARD et SAVARD, *C. R.*, 1925, t. **181**, p. 589; 1926, t. **182**, p. 422; SAVARD, *Thèse doctorat*, Lyon, 1926, p. 102.

(28) ESCOURROU, *Thèse doctorat*, Lyon, 1925, p. 89; *Bull. Soc. chim.*, 1928, t. **43**, p. 1088.

(29) SAVARD. *C. R.*, 1928, t. **186**, p. 1436; *Bull. Soc. chim.*, 1928, t. **43**, p. 524.

(30) DŒUVRE, *Bull. Soc. chim.*, 1926, t. **39**, p. 1594.

(31) DŒUVRE, *Thèse doctorat*, Lyon, 1928.

Ces deux composés ont été d'ailleurs obtenus sans grandes difficultés en suivant les données de Gauthier (1) pour le premier et de M. l'abbé J. Hamonet (2) pour le second.

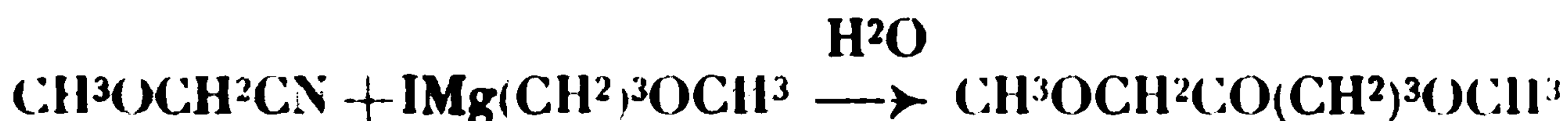
Voici quelques détails expérimentaux :

Sur 24 gr. de magnésium on verse peu à peu 200 gr. d'iodométhoxypropane dilué dans 4 fois son volume d'éther anhydre; la réaction est amorcée par une trace d'iode, et l'addition d'iodure doit être réglée de façon à éviter tout échauffement (favorisant la production de triméthylène) (3). Le magnésium disparu, on fait tomber goutte à goutte, en l'espace d'une heure, 70 gr. de nitrile méthoxyacétique dilué dans son volume d'éther. La réaction, extrêmement violente, exige un refroidissement énergique.

Après une nuit de contact, le contenu du ballon est décomposé par la glace ; la couche insoluble, séchée et rectifiée, après départ de l'éther donne sous la pression réduite de 23 mm. 2 fractions :

32-36° : nitrile n'ayant pas réagi (Eb. = 120° sous 760 mm.).

95°-100° ; de beaucoup la plus importante; rectifiée de nouveau elle fournit la diméthoxypentanone cherchée.



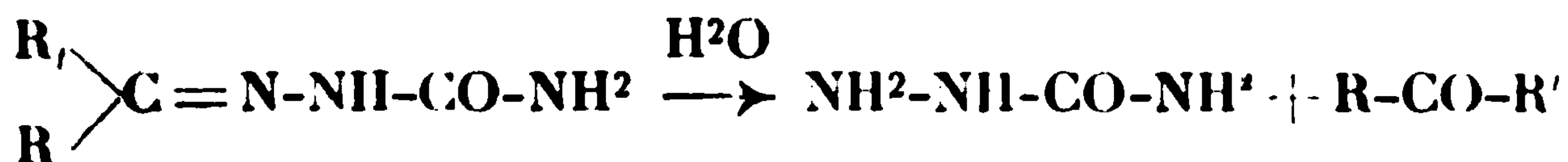
$$CH^3OCH^2CN + IMg(CH^2)^3OCH^3 \xrightarrow{H^2O} CH^3OCH^2CO(CH^2)^3OCH^3$$

C'est un liquide à peine teinté de jaune, d'odeur éthérée, et soluble dans l'eau. Il bout sans décomposition à 98-99° sous 23 mm.

$D^{15}_{13} = 1{,}001$; $n_D = 1{,}42645$. — R. M. Trouvée = 37,31. R. M. calculée = 37,82.

Semicarbazone. — Cette cétone traitée par le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de sodium, donne facilement une semicarbazone sous forme de cristaux blancs soyeux fondant à 88°,5.

Nous avons dosé l'azote de ce composé en modifiant légèrement la méthode de Kurtenacker et Kubina (4) : un poids connu de semicarbazone est traité par l'acide chlorhydrique concentré : il y a régénération de la semicarbazide et de la cétone :



$$\begin{matrix}R' \\ R\end{matrix}\!\!>C=N\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH^2 \xrightarrow{H^2O} NH^2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH^2 + R\text{-}CO\text{-}R'$$

La semicarbazide est ensuite dosée par une solution titrée de bromate de potassium en présence de bromure (5) : 4 atomes de brome correspondant à 3 atomes d'azote.

(1) Gauthier, *Ann. phys. chim.* (8), t. 16, p. 299.
(2) Hamonet, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 33, p. 528.
(3) Hamonet, *Ann. chim.* (9), t. 10, p. 7.
(4) Kurtenacker et Kubina, *Zeit. Ann. chim.*, t. 64, p. 388 (1924.)
(5) L'indicateur employé est le sulfate d'indigo jaunissant par un excès de brome. Toutefois ce virage nécessite une certaine quantité de bromate qu'il faut déterminer au préalable.

Les résultats ont été très satisfaisants :

I, Subst., $0^{gr},1063$; Br employé $0^{gr},1652$; N 0/0, 20,32. — II. Subst., $0^{gr},1064$; Br employé $0^{gr},1652$; N 0/0, 20,30. — Calculé pour $C^{9}H^{17}O^{2}N^{3}$; N 0/0, 20,68).

Nous nous réservons l'étude plus complète de cette cétone, ainsi que des synthèses auxquelles elle semble devoir se prêter.

(Faculté libre des Sciences d'Angers.)

N° 16. — Note sur les cacodylates d'argent; par M. Henrique V. ZAPPI et Mlle Alice MANINI

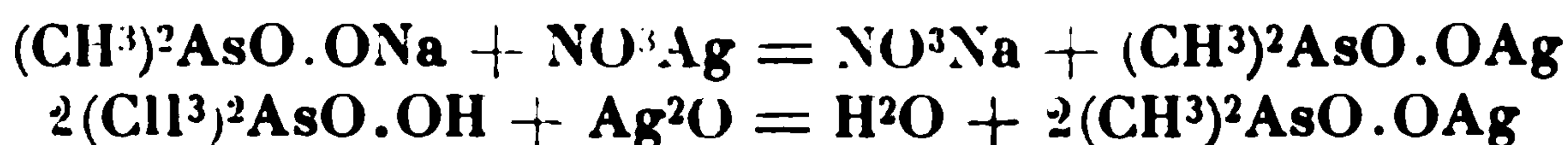
(13.1.1929.)

Les cacodylates d'argent ont été préparés par Bunsen (1) qui signala l'existence des trois composés suivants :

I. — Le sel normal, $(CH^3)^2AsO.OAg$ avec 44,06 0/0 de Ag
II. — Le sel acide, $(CH^3)^2AsO.OAg, 2(CH^3)^2AsO.OH$ avec 21,98 0/0 de Ag
III. — Le sel double, $(CH^3)^2AsO.OAg, NO^3Ag$, avec 52,03 de Ag

Ayant eu besoin du cacodylate normal I, dont la préparation n'est pas suffisamment indiquée dans la bibliographie courante, nous dûmes essayer les procédés possibles pour choisir le plus convenable.

Les réactions qui, théoriquement, permettraient d'obtenir le cacodylate d'argent sont :



$$(CH^3)^2AsO.ONa + NO^3Ag = NO^3Na + (CH^3)^2AsO.OAg$$
$$2(CH^3)^2AsO.OH + Ag^2O = H^2O + 2(CH^3)^2AsO.OAg$$

Or, le premier procédé, employé soit mol. à mol., ou soit en doublant la proportion du cacodylate de soude, donne toujours lieu à l'obtention du sel double III.

Ce n'est que par la dissolution du Ag^2O dans l'acide cacodylique, que l'on arrive au véritable cacodylate d'argent I.

Partie expérimentale.

Préparation du cacodylate normal I. — Elle s'effectue par la dissolution normale du Ag^2O humide dans l'acide cacodylique. L'acide cacodylique de Merck, employé, donna 88 0/0 de concentration et fut employé dans la proportion correspondante :

Le Ag^2O pur, exempt de CO^3Ag^2, s'obtient ainsi :

(1) Bunsen, *Anna en der Chemie und Pharm.*, t. **24**, p. 271; t. **37**, p. 1; t. **32**, p. 14; t. **46**, p. 1.

Dans une dissolution de :

NO^3Ag	34 gr.
Eau	300

on ajoute, en remuant, une autre solution filtrée de :

$Ba(OH)^2.8H^2O$	32 gr.
Eau	600

Il se forme immédiatement un précipité volumineux de Ag^2O que l'on agglomère en chauffant sur le bain-marie. Après refroidissement on lave par décantation jusqu'à disparition de la réaction du Ba.

Alors, sur le précipité encore humide l'on verse 32 gr. d'acide cacodylique (à 88 0/0). Le précipité se dissout avec dégagement de chaleur et on laisse la réaction se compléter pendant 12 heures. La liqueur filtrée est additionnée de 3 vol. d'alcool à 96°, ce qui en précipite lentement des aiguilles blanches, soyeuses. Après 24 heures, les cristaux sont filtrés, lavés avec de l'alcool et séchés sur SO^4H^2 à l'abri de la lumière.

On obtient ainsi 14 gr. de cacodylate d'argent très pur.

Analyse. — Subst., 0gr,1007; AgCl, 0gr,0589. — Trouvé : Ag 0/0, 44,02. — Calculé pour $(CH^3)^2AsO.OAg$: Ag 0/0, 44,06.

Les eaux-mères, additionnées de leur volume d'alcool laissent déposer encore 14 gr. de sel moins pur et le liquide filtré et évaporé à siccité sur le bain-marie, à l'abri de la lumière, laisse un résidu duquel on peut extraire, par des traitements avec de l'eau et de l'alcool, de nouvelles quantités de cacodylate, qui au total donnent un rendement presque théorique, bien qu'il se produise de l'argent par l'action réductrice de l'alcool à chaud.

Préparation du cacodylate double III. — On fait les solutions suivantes :

(a)	Cacodylate de sodium sec	16 gr.
	Eau	80
(b)	Nitrate d'argent cristallisé	17 gr.
	Eau	20

que l'on chauffe vers 80° et on mélange, en versant *b* en *a*.

Immédiatement commence la formation d'écailles blanches de sel double. Après 12 heures de repos, au filtre au Buchner, lave rapidement avec de l'eau et laisse sécher à l'air dans un lieu obscur.

Analyse. — Subst. 0gr,1010; AgCl, 0gr,0688. — Trouvé : Ag 0/0, 51,28. — Calculé pour $(CH^3)^2AsO.OAg.HO^2Ag$: Ag 0/0 52,03.

(Departamento de Quimica Organica.
Facultad de Quimica y Farmacia. La Plata.)

N° 17. — Contribution à l'étude des hydroterpènes aliphatiques; par W. LONGUINOF et Mlle E. MARGOLISS.

(21.11.1928.)

En 1922, au cours d'une étude sur les hydrocarbures de la série des dihydroterpènes aliphatiques, l'un de nous a signalé que les constantes des hydrocarbures de cette série, à liaisons doubles terminales sont moins élevées que celles des hydrocarbures dont les liaisons doubles se trouvent en toute autre situation (1).

Cette mention fut confirmée par les propriétés de deux hydrocarbures nouveaux, préparés synthétiquement : bupleurolène et linalolène-β (terpinolénique).

Comme suite à cette observation fut proposé un nouveau système de formules de constitution et de constantes pour toute la série des dihydroterpènes aliphatiques. Le dihydromyrcène de Semmler et les linalolènes de Semmler et Kischner ont reçu dans ce système des formules différentes de celles qui leur furent attribuées par les auteurs eux-mêmes.

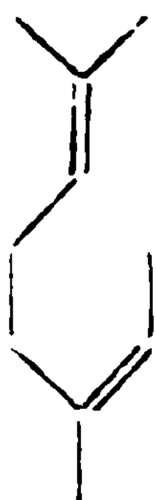
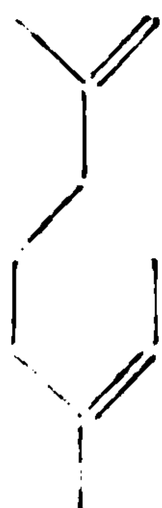
Les dihydroterpènes se répartissent dans ce système de la façon suivante (Voir tableau pages 157-158).

Postérieurement à la publication du mémoire mentionné ci-dessus, la série des dihydroterpènes aliphatiques s'est enrichie d'un nouvel hydroterpène. C'est le 2.6-diméthyloctadiène-4.6 de MM. Pastureau et Zamenhoff, préparé en partant du diméthylocténol tertiaire correspondant.

	Auteur	Eb.	D.	n_D
Diméthylocta-diène-4.6.	Pastureau et Zamenhoff (11)	(12^{mm}) 58°	(20/0) 0,7933	1.456

Les constantes de ce corps doivent être qualifiées d'élevées ; elles se rapprochent sensiblement des constantes du dihydromyrcène-β dont les deux liaisons doubles sont situées à l'intérieur de la molécule.

(1) *Bulletin de l'Institut des Réactifs*, Moscou, 1922, t. 1, p. 157-162.
(11) *Bull. Soc. chim.*, 1926, t. 39, p. 1436.

	Auteur.	Eb.	D.	n_D
I. — *Groupe du dihydromyrcène.*				
Dihydromyrcène terpinolénique. (β) 	**Semmler** (2)	171-173°5	(20/0) 0,7802	1.4501
	Semmler (3)	165-168	(») 0,7882	1.4550
	Enklaar (4)	166-168	(15) 0,7852	1.4514
	Tiffeneau (5)	165-167	(14) 0,7811	1.4510
	Kischner (6)	165-166	(20/0) 0,7814	1.4490
	Kischner (6)	166-168	(») 0,7872	1.4500
	Kischner (6)	166-167	(») 0,7885	1.4500
Dihydromyrcène limonènique. (α) 	Kischner (7)	162-163°	(20/0) 0,7677	1.4422
II. — *Groupe du linalolène.*				
Linalolène terpinolénique. (β) 	Longuinof (8)	161-162°	(20/4) 0,7601	1.4362

(2) *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 3126.
(3) *D. ch. G.*, 1894, t. **27**, p. 2520; 1898, t. **31**, p. 835.
(4) *Rec. tr. chim. Pays-Bas*, 1907, t. **26**, p. 157.
(5) *C. R.*, 1908, t. **146**, p. 1153.
(6) *Journ. Soc. chim. russe*, 1913, t. **45**, p. 1779.
(7) *Loc. cit.*
(8) *Bull. de l'Institut des Réactifs*, Moscou, 1922, t. **1**, p. 168.

	Auteur	Eb.	D.	n_D
II. — *Groupe du linalolène* (suite).				
Mélange de deux formes α + β.	Wallach (9)	153-156°	(15) 0,7545	1.4345
III. — *Nouveau type de dihydroterpène.*				
Bupleurolène.	Longuinof (10)	162-163°	(20/4) 0,7439	1.4450

M. Escourrou (12) a préparé en 1926, à partir du dihydrolinalol synthétique, un hydrocarbure par élimination des éléments de l'eau. D'après les résultats de l'ozonisation, Escourrou attribue à cet hydrocarbure la formule du dihydromyrcène terpinolénique; les constantes de cet hydrocarbure coïncident, en effet, parfaitement avec les constantes attribuées au dihydromyrcène-β dans le tableau ci-dessus : Eb. = 165-166°, $d_{12} = 0,7918$, $n_{15} = 1,4524$.

Il était très intéressant de vérifier également cette régularité des constantes « élevées » et « moins élevées » dans la série des tétrahydroterpènes aliphatiques.

Cette série est représentée par deux hydrocarbures seulement :

Le *2.6-diméthyloctène-2*, préparé par M. Kischner à partir du citronellal, et le *2.6-diméthyloctène-6* de Wallach, qui l'a préparé, d'une part, en partant du tétrahydrolinalol et, d'autre part, par synthèse au moyen de la méthylhepténone et de bromopropionate d'éthyle. Un hydrocarbure identique à l'hydrocarbure de Wallach fut préparé aussi par l'un de nous par réduction (sodium + alcool) du bupleurolène déjà mentionné.

(9) *Lieb. Ann.*, 1894, t. **278**, p. 302; 1897, t. **296**, p. 120.
(10) *Loc. cit.*, p. 143.
(12) *Bull. Soc. chim.*, 1926, t. **39**, p. 1249

Les constantes de ces deux tétrahydroterpènes aliphatiques sont :

	Auteur	Éb.	D.	n_D
Diméthyloctène-2.	Kischner (13)	164°5	(20/0) 0,7533	1.4304
	Kischner (14)	163-164°	(») 0,7527	1.4286
	Kischner (15)	161-161,5	(») 0,7521	1.4319
Diméthyloctène-6 (Dihydro-bupleurolène).	Wallach (16)	162-163°	(21) 0,7475	1.4269
	Wallach (16)	162-163	(20) 0,7490	1.4273
	Wallach (16)	163°	(25) 0,7470	1.4252
	Longuinof (17)	162-163°	(20/4) 0,7508	1.4273

Ces deux représentants de la série des tétrahydroterpènes aliphatiques renferment la liaison double à l'intérieur de la molécule. Si la régularité, observée pour la série des dihydroterpènes, s'étend aussi sur la série des tétrahydroterpènes, les constantes de ces deux diméthyloctènes doivent être « élevées » pour cette série. Un hydrocarbure de la même série, mais avec une liaison double terminale, doit posséder des constantes « moins élevées ». L'obtention d'un tel hydrocarbure serait intéressante non seulement comme vérification de cette règle, mais aussi parce qu'elle permettrait de vérifier le sens de la migration de la liaison double au cours de l'isomérisation d'un hydrocarbure non saturé, isomérisation provoquée par addition et élimination ultérieure des éléments de l'acide bromhydrique.

Les règles connues font supposer qu'au cours d'une telle isomérisation la liaison double doit migrer de $\alpha.\beta$ en $\beta.\gamma$. Dans notre cas

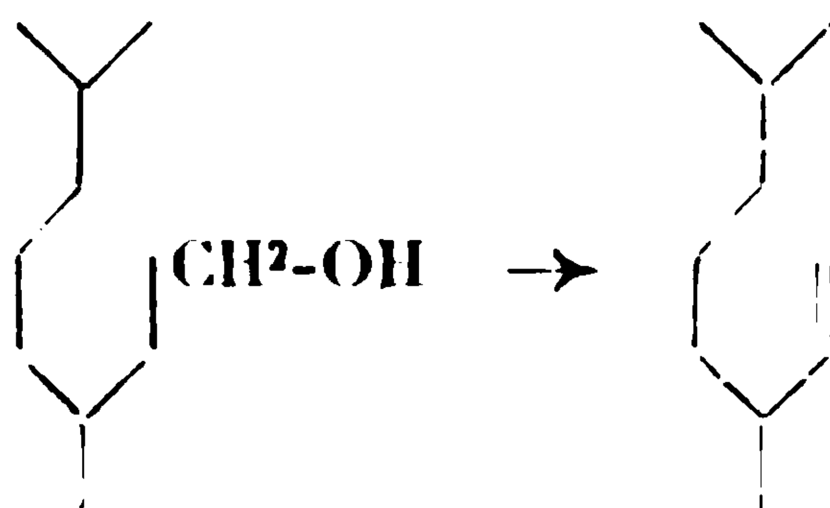
(13) *Journ. Soc. chim. russe*, 1911, t. 43, p. 951.
(14) *Ibid.*, 1913, t, 45, p. 935.
(15) *Ibid.*, 1913, t. 45, p. 1779.
(16) *Ann. Lieb.*, 1915, t. 408, p. 187-189.
(17) *Bull. de l'Institut des Réactifs*, Moscou, 1922, t. 1, p. 150.

cette isomérisation doit être accompagnée d'une transformation des constantes « moins élevées » en constantes « élevées ».

La vérification d'un tel schéma d'isomérisation pour un hydrocarbure de constitution simple n'est pas superflue, puisque nous rencontrons parmi les travaux sur les hydroterpènes à chaîne ouverte, des cas où les auteurs expliquent les transformations observées par migration de doubles liaisons en sens inverse. Tel est, par exemple, le schéma d'isomérisation proposé par M. Kischner (18) pour expliquer la transformation de son dihydromyrcène en linalolène de Semmler, schéma évidemment erroné et qui mène à de fausses déductions.

Les résultats des recherches décrites ci-dessous confirment nos idées sur la variation des constantes dans la série des tétrahydroterpènes ainsi que sur le sens de la migration de la liaison double au cours de l'isomérisation de l'hydrocarbure.

Comme tétrahydroterpènes à liaison double terminale, nous avons préparé le 2.6-diméthyloctène-7 en partant du tétrahydrogéraniol :



Les constantes de cet hydrocarbure sont, en effet, sensiblement plus basses que celles du diméthyloctène-2 et du diméthyloctène-6.

Par fixation et élimination ultérieure des éléments de l'acide bromhydrique, le 2.6-diméthyloctène-7 fut isomérisé en 2.6-diméthyloctène-6 lequel possède des constantes presque identiques aux constantes du diméthyloctène-6 de Wailach et du dihydrobupleurolène de Longuinof.

Partie expérimentale.

Tétrahydrogéraniol.

Le tétrahydrogéraniol est décrit par plusieurs auteurs. Bouveault et Blanc (19) l'ont obtenu par réduction au moyen de sodium en milieu alcoolique du β-isoheptylpropionate d'éthyle. En d'autres cas, le tétrahydrogéraniol fut préparé par réduction catalytique du citronellol, du citronellal, du géraniol et du citral.

Les constantes des tétrahydrogéraniols de provenance variée sont différentes, comme on peut juger d'après le tableau suivant :

(18) *Journ. Soc. chim. russe*, 1913, t. 45, p. 1779.
(19) *Bull. de l'Institut des Réactifs*, Moscou, 1922, t. 1, p. 161.

Auteur	m/m	Eb.	t	d	t	n_D
Bouveault et Blanc (20)....	(15)	118°	(0/4)	0,819		
Haller et Martine (21)......	(15)	109-111°				
Willstätter et Meyer (22)...	(7,5)	98°	(0/4)	0,840		
Enklaar (23)...............	(13)	109-110°	(4/0)	0,844	(15)	1.4438
Ipatief (24)................	(12)	107-108	(18)	0,8296		
--	(15)	105-106	(18)	0,8348		
--	(15)	105-106	(18)	0,8280		
Vavon (25)................	(12)	107-108	(18/4)	0,830	(15)	1.438
Rupe et Rinderknecht (26)..	(10)	105,5-106	(20/4)	0,8288		

Pour préparer des quantités plus ou moins notables de tétrahydrogéraniol nous avons utilisé le mode de réduction décrit par M. Vavon (27). Comme matière première, nous avons utilisé d'abord le citral, puis le géraniol. Le catalyseur (noir de platine) fut préparé exactement d'après les indications de Vavon, dans d'autres essais d'après Willstätter (28) (nombre de balancement de l'agitateur : près de 90 par minute).

Avec le citral, nous n'avons pas obtenu des résultats satisfaifaisants. Le citral (produit ancien, d'une provenance inconnue), purifié par sa combinaison bisulfitique et distillé dans des limites très serrées (0°,1) absorbait dans les meilleurs cas en solution éthérée ou alcoolique, seulement 30 0/0 du volume théorique d'hydrogène, même après l'introduction d'une nouvelle partie du catalyseur ou après oxydation du catalyseur selon Willstatter. Il était impossible d'isoler le tétrahydrogéraniol des produits de la réaction.

L'hydrogénation du géraniol se fait beaucoup plus facilement. Du géraniol (également un produit ancien), purifié par une seule distillation sous pression réduite, a absorbé dans le premier essai, 50 0/0 du volume d'hydrogène théorique. Purifié d'après Stephan ou d'après Flatau et Labbé, le même géraniol absorbait le volume théorique d'hydrogène et fournissait le tétrahydrogéraniol avec un rendement excellent.

Description d'un des essais :

(20) *Bull. Soc. chim.*, 1904, t. 31, p. 1208-1209.
(21) *C. R.*, 1905, t. 140, p. 1303.
(22) *D. ch. G.*, 1908, t. 41, p. 1475.
(23) *D. ch. G.*, 1908, t. 41, p. 2083.
(24) *D. ch. G.*, 1912, t. 45, p. 3218.
(25) *Ann. chim. phys.*, 1914, (9), t. 1, p. 144-200.
(26) *Helv. chim. Acta*, 1924, t. 7, p. 541.
(27) *Loc. cit.*
(28) *D. ch. G.*, 1921, t. 54, p. 113-138.

Le géraniol à traiter avait les constantes suivantes :

$$Eb_{12} = 113,5\text{-}114°;\ n_D^{20} = 1,4762$$

25 gr. de ce géraniol sont dissous dans 75 gr. d'alcool à 74 0/0. (Noir de platine, 2 gr. au commencement; pendant l'hydrogénation on a introduit encore 2 grammes à deux reprises.) Au bout de 32 heures furent absorbés 7,75 litres d'hydrogène (au lieu de 7,5 litres théoriques). La solution alcoolique fut filtrée, l'alcool chassé par distillation et le produit séché en solution éthérée. par Na^2SO^4

La distillation sous 21 mm. de pression a donné :

I. — 67-73°..........	Quelques gouttes	$n_D^{20} = 1,4320$
II. — 111,5-115°.....	Le reste	$n_D^{20} = 1,4390$

Le produit n'absorbe pas le brome.

En solution éthérée, l'hydrogénation s'effectue plus rapidement, mais le rendement en tétrahydrogéraniol diminue, puisque à côté du tétrahydrogéraniol il se forme des quantités appréciables de l'hydrocarbure correspondant, le 2.6-diméthyloctane.

Exemple d'une réduction en solution éthérée :

Le géraniol à traiter avait les constantes suivantes: $Eb_{12} = 113°,5\text{-}114°$; $n_{20}^{D} = 1,4772$; 25 gr. de ce géraniol sont dissous dans 75 gr. d'éther bien sec. Cette solution mise en présence de 2 gr. de noir de platine (préparé d'après Willstätter) a absorbé en 8 heures 4 litres d'hydrogène, — 50 0/0 de la quantité théorique; — les derniers 4 litres furent absorbés en 16 à 18 heures, après l'introduction d'une seconde partie du catalyseur (2 gr.). La distillation de 52 gr. de produit brut, résultant de deux réductions, a fourni, sous pression de 18 mm. :

70-110°..............	3 grammes	$n_D^{20} = 1,4270$
114-115°.............	45 —	$n_D^{20} = 1,4412$

Les propriétés des tétrahydrogéraniols, préparés différemment, varient dans des limites assez larges. On peut citer, par exemple, les constantes suivantes pour deux échantillons purs distillés à plusieurs reprises :

I. — $Eb_{16} = 110°,5$	$d_4^{20} = 0,8341$	$n_D^{20} = 1,4398$	R.M. = 49,96
II. — $Eb_{25} = 116\text{-}117°$	$d_4^{20} = 0,8362$	$n_D^{20} = 1,4412$	R.M. = 49,98

On peut observer un fait curieux au cours de l'hydrogénation du géraniol : les premiers 50 0/0 de l'hydrogène sont absorbés toujours plus facilement que le reste du volume théorique. Cette différence est plus marquée dans l'hydrogénation en milieu éthéré, mais elle se manifeste également dans l'hydrogénation en milieu alcoolique. Après l'absorption de 50 0/0 d'hydrogène théorique la réaction s'arrête; pour qu'elle reprenne, il est nécessaire d'activer

le catalyseur selon Willstätter, ou bien d'introduire une nouvelle portion du catalyseur; c'est alors seulement que l'absorption recommence, mais elle se produit deux fois plus lentement qu'au cours de la première partie de la réaction.

L'idée d'une facilité inégale de la réduction de deux doubles liaisons du géraniol vient toute seule. Pour vérifier cette supposition, la réduction fut suspendue dans une des expériences après l'absorption de la première moitié de l'hydrogène. La réduction fut effectuée en solution éthérée : 20 gr. de géraniol ont absorbé 3 litres d'hydrogène pendant 5 heures (catalyseur — deux fois 2 gr. de noir de platine; une activation par l'air d'après Willstätter). Une première distillation du produit a donné sous 12 mm. de pression :

111-113°	1 gramme
114-115	11 grammes
116-120	2 —

Le produit pur présentait les constantes suivantes :

$$Eb_{15} = 117\text{-}118^{\circ} \quad d_4^{20} = 0,8560 \quad n_D^{20} = 1,4543 \quad M. R. = 49,43$$

Analyse. — Subst., 0gr,1121 ; CO^2, 0gr,3174; H^2O, 0gr,1308. — Trouvé : C 0/0, 77,22; H 0/0, 13,05. — Calculé pour $C^{10}H^{20}O$: C 0/0, 76,83; H 0/0, 12,91.

Les constantes de ce produit sont très proches à celles du citronellol ; la réduction partielle élimine une liaison double et fournit un seul des deux dihydrogéraniols possibles.

Les recherches ultérieures sur ce phénomène furent suspendues, puisque au moment de l'obtention des résultats décrits (printemps 1925) fut publiée la note de MM. Grignard et Escourrou déposée comme pli cacheté à la Société Chimique de France en 1922 (29). Dans cette note, les auteurs exposent ces mêmes observations et donnent les constantes de leur dihydrogéraniol, obtenu également par fixation d'une molécule d'hydrogène sur le géraniol :

$$Eb_{12} = 107\text{-}108^{\circ} \quad d_{14} = 0,8513 \quad n_D^{14} = 1,45147 \quad M. R. = 49,38$$

Rupe et Rinderknecht mentionnent, dans leur mémoire déjà cité la faible vitesse d'absorptiou de l'hydrogène par une double liaison, située en position — 2 (réduction du citronellal).

La majeure partie dn tétrahydrogéraniol qui nous a servi aux études décrites ci-dessous, a été préparée par hydrogénation d'un excellent échantillon de géraniol offert très obligeamment par les Etablissements A. Chiris. Extrait de l'essence de palmarosa par l'intermédiaire de son phtalate acide, cet alcool possédait, d'après les Etablissements A. Chiris, les constantes suivantes :

$$Eb_{10} = 110^{\circ} \qquad d_{15} = 0,8835$$

(29) *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. 37, p. 542-546.

Pour la réduction, nous avons utilisé une fraction de ce produit, obtenue par simple distillation ; cette fraction possédait les constantes :

$$Eb_{10} = 108\text{–}109^\circ \qquad d_4^{20} = 0{,}8812 \qquad n_D^{20} = 1{,}4772$$

Le tétrahydrogéraniol, dérivé de ce géraniol, ne différait pas du tétrahydrogéraniol décrit plus haut.

A côté d'un tel tétrahydrogéraniol, nous avons utilisé aussi un produit isolé par fractionnement du tétrahydrogéraniol technique préparé aux laboratoires des Etablissements J. Dupont et offert par M. Labaune. Le tétrahydrogéraniol isolé de ce produit technique possédait les constantes :

$$Eb_{18} = 118{,}5\text{–}119^\circ \qquad d_4^{20} = 0{,}8310 \qquad n_D^{20} = 1{,}4392 \qquad \text{R.M.} = 49{,}99$$

Nous profitons de cette occasion pour manifester l'expression de notre profonde reconnaissance aux Personnes et Maisons mentionnées.

2.6-Diméthyloctène-7.

Un essai d'élimination directe des éléments de l'eau par distillation de l'alcool sur le bisulfate de potasse anhydre n'a pas donné de résultat. Un chauffage court à 170° donne seulement des traces d'hydrocarbure. Un chauffage plus prolongé détruit le produit.

L'hydrocarbure fut préparé par l'intermédiaire du bromure. La bromuration de l'alcool a été exécutée par chauffage en tube scellé à 100° pendant 4 heures avec 1,5 volume d'une solution aqueuse d'acide bromhydrique, saturée à 0°. Le rendement en bromure distillé est de 65 à 75 0/0 de la théorie.

Les constantes du bromure sont les suivantes :

$$Eb_{10} = 91\text{–}92^\circ \qquad d_4^{20} = 1{,}0368 \qquad n_D^{20} = 1{,}4534$$

Pour l'élimination de l'acide bromhydrique, nous avons employé d'abord la méthode de méthylation successive sous la forme décrite par MM. Harries et Nehresheimer dans leur étude sur l'isoprène (30) et par l'un de nous au cours d'un travail sur le bupleurolène et le linalolène-β (31).

Le schéma du procédé est le suivant :



$$R\text{–}CH^2\text{–}CH^2\text{–}Br \rightarrow R\text{–}CH^2\text{–}CH^2\text{–}N(CH^3)^3Br \rightarrow$$
$$R\text{–}CH^2\text{–}CH^2\text{–}N(CH^3)^3OH \rightarrow R\text{–}CH{=}CH^2 + H^2O + N(CH^3)^3$$

Cette réaction, qui donne des rendements excellents avec les dibromures n'a pas donné de résultats dans le cas rencontré ici d'un monobromure primaire. La base quaternaire ne se décompose pas, pendant la distillation, avec formation du triméthylamine et de

(30) *Lieb. Ann.*, 1911, t. **383**, p. 167.
(31) *Bull, de l'Inst. des Réactifs*, Moscou, 1922, t. 1, p. 141.

l'hydrocarbure non saturé, mais se scinde, probablement avec formation d'alcool méthylique, comme l'ont démontré MM. Colly et Schweiler (32). Ceci donne une preuve nouvelle de la différence qui existe entre l'élimination de l'acide bromhydrique à partir d'un monobromure primaire et à partir d'un dibromure, lequel est susceptible de donner un diène avec système conjugué de doubles liaisons.

Nous avons obtenu un résultat satisfaisant en distillant le bromure de tétrahydrogéraniol avec de la quinoléine.

Exemple : 44 gr. de bromure mélangés à 55 gr. de quinoléine fraîchement distillée sont portés à l'ébullition pendant 30 minutes sous un réfrigérant à reflux, le produit est ensuite distillé directement jusqu'à la fin. Il reste dans le ballon un résidu volumineux de structure résineuse.

Après trois distillations avec de petites quantités de quinoléine, le produit ne donne plus la réaction de Beilstein avec l'oxyde de cuivre. Lavé avec l'acide sulfurique, dilué ensuite avec de l'eau, séché sur chlorure de calcium et distillé sur sodium métallique, le produit fournit les quatre fractions suivantes :

1. — 45-65°............	Quelques gouttes
2. — 152-154°..........	$0^{gr},5$
3. — 154,5-155°,5......	12 gr.
4. — 156-157°..........	3 gr.

La fraction 3, redistillée sur sodium a donné un produit pur — le 2.-diméthyloctène-7.

$$Eb_{738} = 154° \quad d_4^{20} = 0,7396 \quad n_D^{20} = 1,4212 \quad R.M. = 48,08$$
$$R.M. \text{ théorique} = 47,91$$

Analyse. — Subst., $0^{gr},1270$; CO^2, $0^{gr},3986$; H^2O, $0^{gr},1641$. — Trouvé : C 0/0, 85,60; H 0/0, 14,45. — Calculé pour $C^{10}H^{20}$: C 0/0, 85,71; H 0/0, 14,29.

Les constantes de ce 2.6-diméthyloctène-7 sont nettement inférieures en comparaison aux constantes du dihydrobupleurolène (diméthyloctène-6) et du diméthyloctène-2 de Kischuer. Comme dans la série des dihydroterpènes aliphatiques, le tétrahydroterpène à liaison double terminale possède des constantes « moins élevées ». Les constantes des tétrahydroterpènes avec une liaison double dans l'intérieur de la molécule sont « élevées ».

La différence entre ces constantes est du même ordre que celle observée dans la série des dihydroterpènes.

Isomérisation du 2.6-diméthyloctène-7.

L'hydrocarbure décrit ci-dessus fut chauffé en tube scellé à 100° avec trois fois son volume d'acide bromhydrique saturé à 0°. Le

(32) *Chem. Soc.*, 1890, t. 75, p. 767.

produit de la réaction est lavé à l'eau, neutralisé en solution éthérée par le carbonate de potasse, séché au moyen de chlorure de calcium et distillé sous pression réduite.

Les constantes du bromure ainsi préparé diffèrent légèrement des constantes du bromure de tétrahydrogéraniol ;

$$Eb_{10} = 92° \quad d_4^{20} = 1,0743 \quad n_D^{20} = 1,4569$$

L'élimination d'acide bromhydrique de ce bromure est effectuée dans les mêmes conditions que dans le cas décrit plus haut. Comme il fallait s'y attendre pour un bromure secondaire l'élimination s'effectue plus facilement. Le rendement en hydrocarbure distillé est de 70 0/0 de la théorie.

Les propriétés de l'hydrocarbure résultant sont les suivantes :

$$Eb_{753} = 161\text{-}162° \quad d_4^{20} = 0,7473 \quad n_D^{20} = 1,4272 \quad R.M. = 48,16$$
$$R.M.\ \text{théorique} = 47,91$$

Analyse. — Subst., $0^{gr},1076$; CO^2, $0^{gr},3336$; H^2O, $0^{gr},1371$. — Trouvé : C 0/0, 85,51 ; H 0/0, 14,29. — Calculé pour $C^{10}H^{20}$: C 0/0, 85,71 ; H 0/0, 14,29.

Ces constantes sont très proches des constantes du dihydrobupleurolène et sont presque identiques avec les constantes de l'hydrocarbure de Wallach.

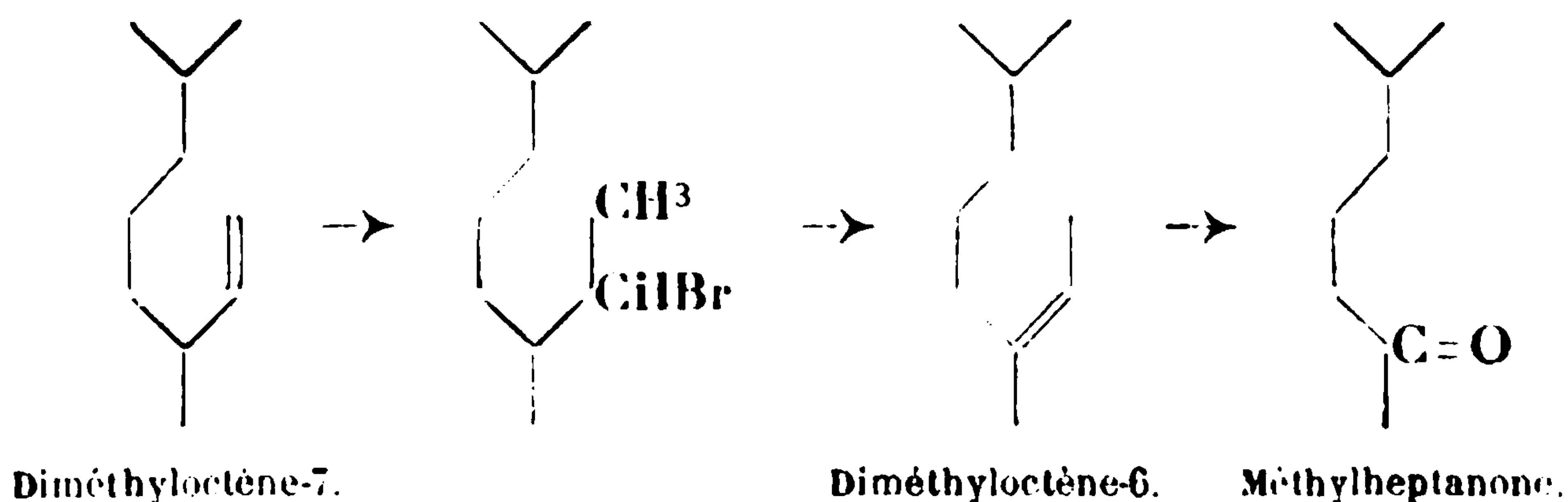
Pour identifier notre hydrocarbure avec celui de Wallach, nous l'avons soumis à l'oxydation dans des conditions employées par Wallach (33).

Mélangé à l'eau, l'hydrocarbure fut traité à froid par une solution (1 0/0) de permanganate de potasse (1,5 molécule pour 1 molécule d'hydrocarbure). Le produit de l'oxydation fut entraîné à la vapeur, extrait au moyen d'éther et traité en solution éthérée par une solution de semicarbazide.

Le point de fusion de la semicarbazone ainsi obtenue est 155°.

La semicarbazone du produit de Wallach fondait à 156°. J. Huismann (34) et P. Fry (35) donnent comme point de fusion de la semicarbazone de la méthylheptanone 155°.

Les réactions décrites doivent être représentées par le schéma :



Diméthyloctène-7. Diméthyloctène-6. Méthylheptanone.

(33) *Ann. Lieb.*, 1915, t. 408, p. 188.
(34) *Inaug. Dissert.*, Göttingen, 1905, p. 47.
(35) *Inaug. Dissert.*, Göttingen, 1913, p. 26.

Nous avons isomérisé un hydrocarbure aux constantes « moins élevées » en un hydrocarbure aux constantes « élevées ».

Ce changement de constantes est occasionné, comme il faut s'y attendre d'après les considérations exposées ci-dessus, par la migration d'une double liaison terminale de α.β en β.γ avec formation intermédaire d'un bromure secondaire.

(Laboratoire de Chimie Organique de l'Université de Moscou.)

N° 18. — Note relative à la transposition et à la pureté des méthyl-naphtyl-cétones; par L. CHOPIN.

(12.1.1929.)

Les deux isomères $C^{10}H^7COCH^3$ s'obtiennent dans des conditions étudiées dans un travail antérieur (*Bull. Soc. chim.*, 1924 (4), t. **35**, p. 160.

L'isomère β parait être une forme instable et se transpose spontanément en isomère α. Cette transformation est lente dans les conditions de température normales, et un échantillon conservé n'a présenté qu'au bout de plusieurs années une forte proportion d'isomère α. La présence. à l'origine, de traces de dérivés α semble indispensable à cette transformation spontanée, car le même produit rigoureusement purifié demeure intact dans les mêmes conditions.

Les alcalis (NaOH solide, NaOH aqueuse) à 100° ne favorisent nullement cette transposition. L'influence du verre des récipients est donc à mettre hors de cause.

L'action de la chaleur en présence de dérivé α, et les acides agissent favorablement; surtout HCl concentré et chaud. SO^4H^2 influe beaucoup moins, et PO^4H^3 moins encore. Il semble d'après cela que la nature du radical électronégatif ait une influence d'autant moins efficace que sa complication est plus grande.

Les différents solvants utilisés pour les catalyses sur $AlCl^3$ n'ont aucune action même à chaud sur le phénomène de transposition; la fixation en α ou β se produit bien par conséquent au moment de la réaction en présence de $AlCl^3$ et non après.

La préparation de $C^{10}H^7COCH^3$ α dans les conditions antérieurement décrites ne laisse pas d'impuretés particulières, par contre, il s'avère que la $C^{10}H^7COCH^3$ β par suite de son mode de préparation contient toujours une assez forte proportion de $C^6H^5NH^2$ et même de $C^6H^5N{=}C$ particulièrement néfastes. A l'inverse du dérivé α l'isomère β fabriqué industriellement noircit toujours assez rapidement par suite de l'oxydation de l'aniline. Au reste une partie de cette dernière donne bien en cours de distillation en présence du $C^6H^5NO^2$ diverses matières colorantes dont l'une tout au moins semble être un dérivé intermédiaire bien connu entre l'aniline et le noir d'aniline tel qu'on le forme sur fibre.

Un mode de purification pratiquement acceptable pourrait être le

traitement au PO^4H^3, cet acide étant employé dans d'autres cas à retenir $C^6H^5NH^2$. Le résultat est toutefois médiocre et il ne paraît avantageux à aucun point de vue de fabriquer et d'utiliser le dérivé β.

N° 19. — Sur la teneur en zinc des principaux aliments d'origine végétale ; par MM. Gabriel BERTRAND et Boje BENZON.

(14.12.1928.)

Nous avons alimenté des souris d'une même portée, les unes avec des substances méticuleusement débarrassées du zinc qu'elles renferment à l'état naturel, les autres avec les mêmes substances additionnées d'une quantité connue et très petite de ce métal. Les résultats que nous avons obtenus (1), corroborés, aux Etats-Unis, par ceux de Mac Hargue (2), de R. Hubbell et Lafayette Mendel (3), s'accordent avec l'idée que les minimes proportions de zinc contenues dans l'organisme vivant ne sont pas étrangères à sa composition physiologique, mais remplissent, au contraire, un rôle important, comparable à celui de fer, par exemple (4).

Il est dès lors intéressant de connaître ce qu'il peut y avoir de zinc dans les substances, animales et végétales, qui concourent à l'alimentation. Pour les premières, il existe déjà un assez grand nombre de renseignements utilisables dans les publications qui ont été faites sur la question du zinc en général chez les animaux (5). Pour les secondes, on est à peine renseigné. Il a bien été réalisé des dosages de zinc dans les plantes, Javillier en a publié à lui seul plus de cinquante (6), mais presque tous ces dosages, entrepris dans un but différent de celui qui nous occupe ici, ont porté sur des espèces végétales non alimentaires (7). Nous nous sommes appliqués à combler cette lacune et nous avons déterminé la teneur en zinc de plus d'une centaine de plantes ou parties de plantes choisies parmi celles qui sont le plus ordinairement utilisées, soit

(1) *Ann. Inst. Pasteur*, 1924, t. 38, p. 405 et *Bull. Soc. chim. biol.*, 1924, t. 6, p. 203.

(2) *Amer. J. Physiol.*, 1926, t. 77, p. 245.

(3) *Journ. biol. Chem.*, 1927, t. 75, p. 567.

(4) Gab. Bertrand et Hir. Nakamura, *C. R.*, 1924, t. 179, p. 129.

(5) On trouvera la plupart de ces renseignements et l'indication des autres dans : Gab. Bertrand et R. Vladesco, *Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. 31, p. 268 et 1923, t. 33, p. 341.

(6) Thèse Fac. Sc. Paris, 1908, résumée dans : *Ann. Inst. Pasteur*, 1908, t. 22, p. 720.

(7) V. Birckner. *Journ. biol. Chem.*, 1919, t. 38, p. 191. — R. Hubbell et Laf. Mendel (*loc. cit.*) ont effectué des dosages de zinc dans des substances végétales alimentaires, mais en très petit nombre. Les chiffres de Birckner sont manifestement trop élevés, ce qui s'explique par la méthode utilisée, méthode dans laquelle tous les métaux précipitables par H^2S en solution acidifiée par l'acide formique sont évalués sur zinc.

pour la nourriture de l'homme, soit pour celle des animaux domestiques ou de laboratoire.

Les prises d'essai ont varié avec la richesse approximative des substances étudiées en matières sèches : de 200 gr. pour les graines et les tissus tégumentaires à 1000 et parfois à 1500 gr. pour les parties foliacées et les organes parenchymateux. Exceptionnellement, nous avons dû nous contenter d'opérer sur 82 gr. du liquide limpide extrait de la noix fraîche de cocotier et désigné sous le non impropre de « lait de coco ». C'est probablement à l'insuffisance de cette prise d'essai, jointe à la faible teneur du liquide en métal cherché, que nous n'avons pas réussi à déceler le zinc dans ce cas unique.

Après évaporation de l'eau au bain-marie ou à l'étuve, puis destruction des matières organiques au four à moufle, en prenant toutes les précautions décrites antérieurement à ce sujet, le zinc a été séparé et dosé selon la méthode dite « au zincate de calcium » (8). Les proportions d'eau et de cendres ayant été déterminées en même temps, il est possible de rapporter les chiffres obtenus soit à la substance fraîche, soit à la substance sèche ou aux cendres (9).

Les résultats de tous ces dosages sont résumés dans le tableau ci-joiut.

La teneur en zinc est, comme on le voit, très différente d'un aliment végétal à un autre. Si nous comparons ces aliments à l'état naturel, comme ils se présentent au moment de leur utilisation, nous trouvons que leur teneur en zinc peut varier d'un à plus de cent. Tandis qu'il y a seulement $0^{mgr},2$ de métal par kgr. de matière fraîche dans le mésocarpe de la pêche ou le pétiole de la bette, il y en a plus de 50 dans la graine de haricot et l'amande de pin pignon, qui entrent dans la nourriture de l'homme, et jusqu'à 82,6 dans la graine de chènevis, qui sert d'aliment à divers animaux. Il est vrai que les graines sont des organes pauvres en eau, alors que le mésocarpe de pêche et la feuille de bette en renferment beaucoup.

D'une manière générale, on peut dire qu'il y a très peu de zinc, moins d'un milligr. par kil., dans la partie pulpeuse des fruits (pêche, prune, abricot, mandarine, fraise, melon) et dans les feuilles étiolées (endives); peu de zinc encore, 1 à 2 mgr, par kil., dans les racines parenchymateuses (carotte, navet, radis), la chair d'orange

(8) Gab. Bertrand, *C. R. Ac. Sc.*, 1892, t. **115**, p. 939 et 1028. — Gab. Bertrand et M. Javillier, *Bull. Soc. chim.* (4), 1906, t. **1**, p. 63. Voir aussi : Gab. Bertrand et M. Mokragnatz, *Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. **33**, p. 1539.

(9) Nous n'avons pas donné pour chaque substance le poids de la prise d'essai et celui du sulfate de zinc obtenu, ni les teneurs en eau, en matières sèches et en cendres; cela aurait demandé trop de place. On pourra calculer ces trois dernières avec une approximation suffisante en prenant les rapports des résultats correspondants que nous avons exprimés, dans ce but, avec trois et quelquefois (cendres) avec quatre chiffres significatifs.

	Zinc en milligr. par kilogr.		
	mat. fr.	m. sèche	cendres
Champignon de couche (*Agar. camp.* L.), entier.	2,8	44,4	308
Cèpe (*Bolet. edul.* Fr.), entier	5,1	36,9	369
Girole (*Canth. cib.* Fr.), entière	5,3	57,7	578
Levure de boulangerie (*Sacch. cer.* Hans)	12,4	42,6	711
Agar-agar (*Gelid.* et *Grac.* divers), produit commercial	6,0	7,7	174
Pin pignon (*Pin. pin.* L.), amande	55,5	59,3	1329
Avoine (*Aven. sat.* L.), graine entière	19,5	22,0	542
— (—), paille		4,3	54
Froment (*Trit. sat.* Lamk.), graine entière	16,0	18,7	854
— (— —), paille		21,8	387
— (— —), son)	32,4	38,0	659
Maïs (*Zea mays* L.), graine entière	18,0	20,4	1385
Millet (*Panic. mil.* L., graine entière	17,0	19,6	810
Orge (*Hord. vulg.* L.), graine entière	18,0	21,2	727
Riz (*Oryza sat.* L.), graine polie	2,5	2,9	769
— (—), son	30,0	33,3	160
Seigle (*Secal. cer.* L.), graine entière	12,0	13,5	716
— (—), paille		25,5	405
Sorgho (*Sorg. vulg.* Pers.), graine entière	12,0	13,8	429
Alpiste (*Phal. can.* L.), graine entière	13,0	15,0	256
Foin sec de graminées		24,0	323
Dattes (*Phoen. dact.* L.), sans les noyaux	3,4	4,3	94
Noix de coco (*Cocc. nuc.* L.). endosperme solide	10,0	17,2	1053
Ail (*All. sat.* L.), bulbe	10,0	31,7	734
Asperge (*Asp. off.* L.), turion	8,2	51,6	582
Oignon (*All. cepa* L.), bulbe	13,8	100,0	1915
Poireau (*All. porr.* L.), sans les racines	2,3	23,8	235
Ananas (*An. vulg.* Lind.), fruit	2,6	19,7	353
Banane (*Musa parad.* L.), partie comestible	2,3	9,0	193
Noisette (*Coryl. avell.* L.), amande avec son tégument	10,0	10,3	400
Noisette (*Coryl. avell.*, L.), coque	2,9	3,2	266
Châtaigne (*Cast. sat.* Scop.), amande seule	1,9	4,1	170
Noix (*Jugl. reg.* L.), amande avec son tégument	20,0	24,2	1259
Figue (*Fic. car.* L.), fraîche entière (violette)	1,2	8,5	203
— (—), sèche entière (de Smyrne)	3,6	5,5	164

	Zinc en milligr. par kilogr		
	mat. fr.	m. sèche	cendres
Chènevis (*Cannab. sat.* L.), graine entière....	82,6	90,3	1280
Oseille (*Rum. acetosa* L.), feuilles entières....	2,2	27,7	240
Rhubarbe (*Rheum hyb.* Moench), limbes......	2,4	22,2	127
— (— —), pétioles.....	1,6	19,6	114
Sarrasin (*Polyg. fag.* L.), graine entière	10,0	11,8	571
Bette (*Beta valg.* L), pétioles................	0,2	3,6	16
Betterave (*Beta vulg.* L.), rouge, racine.......	9,3	68,9	712
— (—), fourragère, racine..	3,3	24,9	283
Epinard (*Spinac oler.* L.), feuilles entières ...	6,2	120,7	360
Crosne (*Stac. tub.* Naud.), tubercules.........	3,2	11,7	252
Aubergine (*Solan. escul.* Dun.)...............	2,8	37,8	519
Pomme de terre (*Solan. tub.* L.), nouvelle, tubercule..............................	2,0	11,3	286
Pomme de terre (*Solan. tub.* L.), adulte rouge, tubercule..............................	4,0	13,7	420
Pomme de terre (*Solan. tub.* L.), fécule commerciale	1,0	1,2	444
Tomate (*Lycop. esc.* Dun.), fruit entier........	2,4	66,6	511
Patate douce (*Conv. bat.* L.), tubercule.......	2,3	5,1	186
Chicorée endive (*Cichor. end.* L.), partie aérienne étiolée..........................	0,4	7,5	76
Chicorée scarole (*Cichor. end.* W.), partie aérienne verte............................	1,9	22,4	134
Laitue pommée (*Lact. sat.* L.), partie aérienne.	4,7	105,2	500
Laitue romaine (*Lact. sat.* L.), partie aérienne.	1,8	41,9	316
Pissenlit (*Tarax. off.* Wigg.), partie aérienne.	9,7	101,0	400
Salsifis (*Trag. porr.* L.), racine.............	2,2	35,4	212
Soleil (*Heliant. ann.* L.), graines entières.....	17,0	18,8	576
Topinambour (*Heliant. tub.* L.), tubercule entier..................................	2,8	11,4	215
Mâche (*Valerian. olit.* Poil.), partie aérienne..	5,4	74,7	344
Carotte (*Dauc. car.* L.), racine..............	1,1	9,7	133
— (—), feuilles.............	4,0	25,6	169
Céleri-rave (*Apium grav.* L.), tubercule entier..	2,1	16,1	214
Groseiller à grappes (*Ribes rub.* L.), fruits entiers................................	2,0	13,9	233
Groseiller à maquereau (*Rib. uva-cr.* L.), fruits entiers................................	1,0	8,1	130
Concombre (*Cuc. sat.* L.), fruit entier.........	1,6	13,6	337

	Zinc en milligr. par kilogr.		
	mat. fr.	m. sèche	cendres
Melon (*Cuc. mel.* L.), partie comestible du fruit.	0,9	16,2	183
Potiron (*Cuc. max.* L.), partie comestible du fruit..........	2,1	44,4	438
Grenade (*Punic. gran.* L.), partie intérieure du fruit..........	2,5	11,9	410
Abricot (*Armen. vulg.* Lammk.), mésocarpe charnu..........	0,4	3,3	46
Amande fraîche (*Amygd. comm.* L.), graine entière..........	10,0	69,5	842
Amande fraîche (*Amygd. comm.* L.), enveloppes du fruit..........	3,8	11,1	314
Amande sèche (*Amygd. comm.* L.), amande seule..........	18,5	21,5	724
Amande sèche (*Amygd. comm.* L.), tégument de la graine..........	23,7	73,6	1296
Amande sèche (*Amygd. comm.* L.), coque....	4,2	5,0	188
Cerise (*Ceras. vulg.* Mill.), mésocarpe charnu.	1,5	5,6	205
Fraise (*Frag. vesc.* L.), réceptacle et akènes..	0,9	4,4	131
Nèfle (*Cydon vulg.* Pers.), fruit entier.........	1,9	7,3	270
Pêche (*Pers. vulg.* Mill.), mésocarpe charnu..	0,2	2,0	36
Pomme reinette (*Malus comm.* Poir.), partie comestible..........	0,4	2,9	98
Pomme (autre variété), partie comestible.....	1,6	9,2	632
Poire (*Pir. comm.* L.), partie comestible......	1,6	9,2	432
Prune (*Prun. dom.* L.), mésocarpe charnu....	0,3	2,0	62
Arachide (*Arac. hyp.* L.), graine entière......	16,0	16,8	780
Caroube (*Cerat. sil.* L.), sans les graines.....	6,9	7,9	161
Haricot (*Phas. vulg.* L.), graine entière.......	52,5	56,4	1500
Haricot vert (*Phas. sp.* ?), gousse jeune entière.	0,8	8,3	96
Lentille (*Erv. lens.* L.), graine entière........	24,5	28,0	1140
Luzerne (*Medic. sat.* L.), partie aérienne......	4,0	14,2	160
Pois (*Pis. sat.* L.), graine entière............	44,5	48,1	1620
Soja (*Soja hisp.* Moench), graine entière......	20,0	22,6	615
Vesce (*Vic. sat.* L.), graine entière...........	23,0	26,7	754
Raisin blanc (*Vit. vin.* L.), grains entiers.....	2,0	12,9	444
— noir (—), —	1,2	9,1	240
— sec de Malaga, presque sans pépins...	2,0	2,5	88
Citron (*Citr. limm.* Risso), jus des tranches..	1,7	24,0	594

	Zinc en milligr. par kilogr.		
	mat. fr.	m. sèche	cendres
Citron (*Citr. limon.* Risso), écorce et résidu pressé	3,3	22,7	445
Mandarine (*Citr. aur.* Risso), tranches sans pépins	0,8	7,5	176
Mandarine (*Citr. aur.* Risso), écorce du fruit	3,9	17,5	323
Orange (*Citr. aur.* Risso), tranches sans pépins	1,7	12,3	296
— (— —), écorce du fruit	5,4	20,2	424
n (*Lin. usit.* L.), graine entière	19,0	20,0	531
Chou pommé (*Brass. ol. cap.* D. C.), tête entière	1,6	21,2	176
Chou-fleur (*Brass. ol. cap.* D. C.), partie blanche comestible	2,3	25,4	295
Cresson (*Nast. off.* R. Br.), tige et feuilles	5,6	83,7	560
Navet (*Brass. nap. esc.* D. C.), racine	0,8	18,2	118
— (— —), feuilles	2,1	33,3	154
Radis rose (*Raph. sat.* L.), racine	1,6	22,8	198
— (—), feuilles	4,5	71,7	280
Rutabaga (*Brass. nap.* L.), racine	3,0	28,8	333

et le jus de citron, dans les feuilles pauvres en chlorophylle (chou pommé, laitue, romaine, scarole), dans la figue, la châtaigne et le raisin.

Toutefois, il y a déjà un peu plus de métal, 2 à 3 mgr. par kil., dans la partie comestible du potiron, du céleri-rave, de la banane, du chou-fleur, de la patate, du salsifis, de la tomate, de l'aubergine, du topinambour, et de 3 à 4 mgr. par kil. dans le rutabaga, l'asperge, le crosne, la racine de betterave fourragère, le tissu charnu de la datte.

La proportion de zinc commence à devenir importante dans les organes riches en chlorophylle : les feuilles de carotte et de luzerne (4 mgr.), de radis ($4^{mgr},5$), de laitue pommée ($4^{mgr},7$), de mâche ($5^{mgr},4$), de cresson ($5^{mgr},6$), d'épinard ($6^{mgr},2$), de pissenlit ($9^{mgr},7$); dans le tubercule de la pomme de terre adulte (variété rouge 5 mgr. (10); enfin dans certains champignons : le cèpe ($5^{mgr},1$), la girole ($5^{mgr},3$) et la levure de boulangerie ($12^{mgr},4$). Dans le champignon de couche, il n'y en avait que $2^{mgr},8$ par kil.

Mais c'est dans les bulbes de l'ail (10 mgr.) et de l'oignon ($13^{mgr},8$), parmi les organes mous, et dans les graines (de 10 mgr. à 50 mgr.

(10) Nous avons trouvé seulement 2 mgr. de zinc par kil. dans la pomme de terre nouvelle.

et davantage) que nous avons dosé les plus hautes teneurs en zinc. A cet égard, il existe une différence très nette entre les graines de céréales et celles de légumineuses. Tandis que les premières : seigle, sorgho, alpiste, froment, millet, orge, maïs, avoine, renferment de 12 à $19^{mgr},5$ de zinc par kil., il y en a : dans celles de soja 20 mgr., de vesce 23 mgr., de lentille $24^{mgr},4$, de pois $44^{mgr},5$ et de haricot $52^{mgr},5$.

Les graines provenant d'autres familles végétales ont des teneurs diverses, mais toujours relativement élevées en zinc. Nous avons trouvé, par exemple : dans l'albumen de cocotier, le sarrasin, l'amande fraîche 10 mgr. de métal par kil., dans l'arachide 16 mgr., le grand soleil 17 mgr., l'amande sèche $18^{mgr},5$, la noix sèche 20 mgr.; enfin, comme nous l'avons déjà mentionné, dans le pin pignon $55^{mgr},5$ et le chènevis $82^{mgr},6$.

Il est remarquable que la graine de riz, telle qu'on la consomme en si grande quantité en Extrême-Orient, c'est-à-dire débarrassée de ses enveloppes et de son germe, réduite à son amande blanche par le polissage, renferme très peu de zinc, 2 mgr. 1/2 seulement par kil. La plus grande partie du métal est donc rejetée avec les issues : le son de riz, par exemple, nous a donné 30 mgr. par kil. Cette localisation paraît d'ailleurs très générale dans le cas des graines (11). S'agit-il du froment, elle a pour conséquence que le pain préparé avec de la farine blanche, au taux d'extraction de 75 0/0, ne contient que 6 à 7 mgr. de zinc par kil. tandis que le pain de farine entière peut en renfermer 10 à 15 (12).

Notons en passant que l'enveloppe ligneuse présente dans certains fruits, où elle joue un rôle protecteur purement mécanique (coque de la noix, de la noisette, de l'amande, etc.), est très pauvre en zinc, contrairement à ce que l'on constate pour le tégument de la graine.

Il est également remarquable que les feuilles sont d'autant plus riches en zinc qu'elles renferment une plus forte proportion de chlorophylle. Alors que l'endive, complètement étiolée par le procédé de culture, ne renferme que $0^{mgr},4$ de zinc par kil., la laitue romaine et la scarole, d'un vert pâle, la laitue pommée d'un vert plus foncé, possèdent des teneurs croissantes en métal, allant jusqu'à $9^{mgr}.7$ par kil., pour la dernière espèce. Cette teneur en zinc des feuilles vertes est même déjà si élevée que, si l'on compare entre eux les aliments végétaux non pas à l'état naturel, comme nous l'avons fait plus haut, mais à l'état sec, elle apparaît plus grande que dans n'importe quel autre organe, y compris les graines. Un coup d'œil jeté sur le tableau montre, en effet, que la teneur en zinc des substances végétales desséchées passe de 2 mgr. par kil. avec la pêche et la prune, à 101 mgr. avec le pissenlit, 105 avec la laitue et même 121 avec l'épinard, alors que les céréales

(11) Voir à ce sujet, en outre des exemples donnés dans le tableau ci-dessus : V. Birckner (*loc. cit.*); Mac Hargue, *J. amer. Soc. Agr.* 1925, t. 17, p. 368. M. Javillier et S. Imas, (*C. R. Ac. Agr.*, 1926, t. 12, p. 727).

(12) Chiffres rapportés à des pains frais avec des teneurs de 33 à 40 0/0 d'eau.

ne dépassent pas 22 mgr. (avoine), les graines de légumineuses 56mgr,4 (haricot) et le chènevis 90mgr,3, toutes ces graines étant, de plus, analysées avec leurs téguments.

Les déterminations quantitatives dont nous venons de donner les résultats n'offrent pas seulement de l'intérêt au point de vue particulier de l'alimentation de l'homme et des animaux, elles apportent, comme il est à peine besoin de le souligner, une contribution importante à la connaissance générale du zinc chez les espèces végétales.

N° 20. — Influence de la réaction absolue du sol sur la formation et la composition de l'essence d'estragon; par Henry DEEL et Mme Henry DEEL.

Nos expériences ont porté sur des cultures d'*artemisia dracuncalas* obtenues à partir de boutures provenant de plantes de la région dont le débourrage et la plantation définitive ont été faites dans les mêmes conditions de façon à obtenir une plantation uniforme. Les cultures ont été faites dans le même sol agrologique dont la réaction absolue avait été uniformisée par une culture prolongée antérieure sans apport artificiel d'engrais. La plantation a été partagée en six lots, un servant de témoin et chacun des cinq antres recevant un apport artificiel différent. Les engrais sont ajoutés aux époques habituelles et les déterminations des P_H faites au moment de la récolte. Les conclusions sont donc tirées des valeurs de P_H en fin de culture c'est-à-dire au moment de la maturité des plantes.

Les formules d'engrais ont été choisies de façon à restituer au sol les éléments fertilisants enlevés par la plantation.

Les formules employées correspondent aux valeurs suivantes :

Formule I.

Azote nitrique	493
Acide phosphorique	1000
Potasse	745

Formule II.

Azote ammoniacal	493
Acide phosphorique	1000
Potasse	745

Formule III.

Azote organique	493
Azote phosphorique	1000
Potasse	745

Formule IV.

Azote nitrique	246
Azote ammoniacal	247
Acide phosphorique	1000
Potasse	45

Formule V.

Azote ammoniacal	246
Azote organique	247
Acide phosphorique	1000
Potasse	745

Les quantités sont exprimées en molécules-grammes de N, P^2O^5, K^2O, par Ha.

Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux suivants :

Rendement en Plantes et en Essence.

	Mélanges					Témoin
	I	II	III	IV	V	
P_H du sol	5,8	4,6	6,2	7,8	3,8	7,3
Poids de plantes à l'Ha	9,735	5,209	**10,622**	5,588	3,906	6,004
Poids d'essence à l'Ha	59,60	31,428	**64,794**	29,274	28,201	35,160
Essence 0/0 de plante	0,619	0,591	0,610	0,524	0,722	0,586

Analyse de l'essence

	Mélanges					Témoin
	I	II	III	IV	V	
Densité à 15°	0,9048	0,9392	0,9317	0,9233	0,9161	0,9136
Pouvoir rotatoire	+ 6°64	+9°30	+ 5°62	+2°34	+ 5°26	+ 4°26
Indice de réfraction	1,504	1,5126	5,5084	1,5041	1,5115	1,5023
Alcool	0,63	1,83	1,28	2,66	1,09	2,22
Phénol	64,13	54,19	**66,28**	57,60	50,07	58,82

L'examen de ces tableaux permet les conclusions suivantes :

I. — Le P_H optimum est voisin de 6.2. Le rendement en plante et en essence diminue avec l'augmentation du P_H d'autant plus que celui-ci augmente davantage. Le rendement en plante et en essence diminue également avec la diminution de P_H.

II. — Les variations du P_H sont sans grande influence sur le rendement en essence 0/0 de plante.

III. — La valeur optima du P_H est également celle qui donne la proportion maxima de phénol de l'essence.

Les variations du P_H semblent n'intervenir que sur le poids total de la récolte et la teneur de l'essence en phénol, ces deux phénomènes suivant une marche parallèle et ayant le même optimum de P_H. Il y a donc avantage tant au point de vue agricole qu'au point de vue industriel à cultiver l'estragon dans des terrains dont le P_H est voisin du P_H optimum et d'éviter des apports d'engrais susceptibles de le modifier dans un sens contraire au but poursuivi.

(Travail du Laboratoire particulier des auteurs,
a Cannes, Alpes Maritimes.)

N° 21. — Réaction d'oxydation du cyanure mercurique par l'hypobromite de sodium. Son application au dosage du cyanure et de l'oxycyanure de mercure; par J. GOLSE.

(26.11.1928.)

Si dans un tube à essai, on met 1 à 2 centimètres cubes d'une solution de cyanure mercurique à 1 0/0, l'addition de quelques gouttes d'une solution alcaline d'hypobromite de sodium, celle par exemple utilisée dans les laboratoires, pour le dosage gazovolumétrique de l'urée, fait apparaître presque instantanément un précipité jaune d'oxyde mercurique. Par son action oxydante, l'hypobromite convertit en effet le cyanure en cyanate mercurique, lequel, au contact de l'alcali contenu dans le réactif, est décomposé en oxyde jaune et en cyanate alcalin :



$$Hg(CN)^2 + 2BrONa + 2NaOH = HgO + 2CNONa + 2BrNa + H^2O \quad (1)$$

Cette réaction, qui rend ainsi décelable le mercure dissimulé sous forme de cyanure mercurique, peut non seulement servir à l'identification immédiate de ce composé ; elle se montre en outre, susceptible d'application quantitative. Le cyanure mercurique est en effet, comme les cyanures alcalins, intégralement oxydé par l'hypobromite; l'emploi de ce réactif permet donc de réaliser la destruction complète de la molécule cyanurée, dont les deux constituants, cyanogène et mercure, peuvent être alors séparément dosés.

A. — *Dosage du cyanogène.*

L'équation de la réaction précédente conduit naturellement pour doser le cyanogène, à l'évaluer d'après la quantité d'hypobromite qu'il réduit à l'état de bromure alcalin. Le procédé le plus simple à mettre en pratique, consiste à faire réagir sur une prise d'essai déterminée de cyanure, une solution titrée d'hypobromite, employée en excès, puis à détruire l'hypobromite resté inutilisé par addition d'iodure de potassium et d'acide acétique, de façon à produire la réaction :



$$BrOH + 2IH = BrH + H^2O + I^2$$

La quantité d'iode libérée, proportionnelle à l'excès d'hypobromite est finalement déterminée au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite de sodium.

Les équations (1) et (2) montrent que les quantités de cyanure mercurique oxydé et d'iode libéré par une même quantité d'hypobromite sont entre elles dans le rapport $\frac{Hg(CN)^2}{4I}$.

Un atome-gramme d'iode correspond donc à 1/4 de molécule-gramme de cyanure mercurique, de sorte que si pour titrer l'iode libéré par l'hypobromite on se sert de la solution décinormale d'hyposulfite, 1 cc. de cette solution correspond à $\frac{1}{10000} \times \frac{252}{4} = 0^{gr},0063$ de cyanure mercurique, (252 étant le poids moléculaire de ce composé). De même, 1 cc. de la solution décinormale d'hyposulfite correspond à $0^{gr},0013$ de cyanogène et à $0^{gr},00135$ d'acide cyanhydrique.

L'hypobromite de sodium est trop instable pour qu'on puisse en faire à l'avance une solution titrée, il y a donc lieu de préparer cette solution extemporanément. Son titre a été établi de telle sorte que 10 cc. renferment un excès de réactif après avoir oxydé 10 centigrammes de cyanure mercurique. Cette condition se trouve largement réalisée par la formule suivante :

Brome	1 cc.
Lessive de soude	10 cc.
Eau distillée q. s. pour	100 cc.

On aura soin de bien refroidir le mélange de lessive alcaline et d'eau avant d'ajouter le brome, et pendant la dissolution de cette substance, afin de réduire au minimum la production de bromate alcalin.

Pour déterminer la quantité d'hypobromite qui a disparu lorsque ce réactif a réagi en excès sur du cyanure mercurique, j'ai utilisé le procédé de dosage par différence, décrit dans des mémoires antérieurs pour le dosage volumétrique de l'urée et celui de l'ammoniaque (1).

Dans deux flacons en verre blanc bouchant à l'émeri de 250 cc. on verse 10 cc. de la solution d'hypobromite; l'un d'eux reçoit 10 cc. d'une solution de cyanure mercurique à 1 0/0; on agite pen-

dant quelques instants et l'on voit très rapidement se former le précipité d'oxyde jaune de mercure. Au bout d'une minute on met dans chaque flacon 10 cc. d'une solution d'iodure de potassium à 20 0/0 puis, après avoir mélangé 10 cc. d'ac. acétique dillué au 1/10 et 1 cc. d'empois d'amidon. L'iode libéré est ensuite titré au moyen de la solution décinormale d'hyposulfite de sodium.

Si n est le nombre de centimètres cubes relatif an flacon servant de témoin, n' étant le volume qui correspond à l'essai dans lequel le réactif a oxydé le cyanure mercurique, la différence $n - n'$ est le nombre de centimètres cubes de solution d'hyposulfite qui équivaut à l'hypobromite détruit au contact du cyanure.

Or, en procédant comme il vient d'être indiqué, on s'aperçoit que la différence $n - n'$ est supérieure au chiffre théorique, lequel, pour une quantité x de cyanure mercurique. est égal à $\frac{x}{0,0063}$.

Le volume de solution d'hyposulfite employé en présence des produits d'oxydation de cyanure est donc trop faible, et indique que la quantité d'iode libérée par l'excès de réactif correspond à une teneur en hypobromite inférieure à la quantité, qui, d'après l'équation (1) aurait dû rester inaltérée.

C'est ce qui ressort des essais suivants daus lesquels des doses x de cyanure mercurique ont réagi sur 10 cc. de la solution d'hypobromite.

Le titrage de l'iode libéré par 10 cc. de cette solution a nécessité un volume de solution décinormale d'hyposulfite, $n = 36^{cc},8$.

En présence de cyanure mercurique, les chiffres obtenus sont les suivants :

$Hg(CN)^2$	n'	$n - n'$	$\frac{x}{0.0063}$
gr	cc	cc	cc
$x = 0,050$	28,0	8,8	7,95
0,100	19,2	17,6	15,9
0,150	10,5	26,3	23,8

En plus de celle qui a été réduite par le cyanure mercurique, une certaine quantité d'hypobromite, mesurée par $\left(n - n' - \frac{x}{0,0063}\right)$ cc. de solution d'hyposulfite a donc disparu du mélange par suite d'une réaction secondaire.

Ceci s'accorde d'ailleurs avec les données thermochimiques. La réaction (1) est fortement exothermique et le dégagement de chaleur dont elle s'accompagne fait prévoir la transformation partielle de l'hypobromite en bromate et bromure alcalins suivant la réaction ;



$$3BrONa = 2BrNa + BrO^3Na \quad (3)$$

Il est facile de vérifier l'exactitude de cette interprétation. Dans

(1) J. Golse, Méthode volumétrique de dosage de l'urée, *Bull. Soc. Pharm. de Bordeaux*, 1918, p. 418 et Dosage volumétrique de l'ammoniaque dans les eaux, *Bull. Soc. Pharm. de Bordeaux*. 1925, p. 10.

le dosage précédent effectué en milieu acétique, le bromate reste pratiquement inaltéré. Mais si l'on remplace l'acide acétique par un acide fort, tel que l'acide chlorhydrique, on provoquera, entre l'acide bromique du bromate et l'acide iodhydrique de l'iodure, la réaction :



$$BrO^3H + 6HI = BrH + 3H^2O + 6I \quad (1)$$

Le nombre de centimètres cubes d'hyposulfite employé correspondra alors à l'iode libéré à la fois par la décomposition de l'hypobromite et par celle du bromate.

On remarquera que dans les titrages ainsi effectués, à côté du bromate qui a pu se former sous l'influence de la décomposition exothermique du cyanure mercurique, intervient la petite quantité de bromate qui se forme inévitablement dans la préparation du réactif. Dans l'essai témoin pratiqué en vue du dosage de la solution et où le cyanure n'est pas entré en réaction, cette quantité intervient seule. Elle est d'ailleurs la même dans tous les flacons puisqu'il a été introduit dans chacun le même volume de réactif.

Soient N, le nombre de centimètres cubes de solution décinormale d'hyposulfite employé pour titrer l'iode libéré en milieu chlorhydrique par l'ensemble ($BrONa + BrO^3Na$) contenu dans le flacon témoin et N' celui qui est relatif aux flacons ayant reçu du cyanure.

En désignant par u, le volume de solution qui correspond seulement au bromate préexistant dans les 10 cc. de réactif, u', celui dont la formation serait due à l'oxydation du cyanure, on a, n et n' étant toujours les volumes correspondant à l'hypobromite contenu dans les essais considérés et que fournissent les titrages effectués en milieu acétique :

$$N = n + u$$
$$N' = n' + u + u'$$
$$N - N' = (n - n') - u'$$

Ainsi la différence N — N', obtenue en milieu chlorhydrique, inférieure à la différence $n - n'$, obtenue en milieu acétique, en diffère par le terme u', relatif au bromate formé secondairement au dépens de l'hypobromite, dans l'oxydation du cyanogène. Or la quantité d'iode libérable par l'hypobromite n'est pas modifiée quand celui-ci se transforme en bromate. En effet, les équations (2), (3) et (4) montrent que 3 molécules d'hypobromite, capables de libérer 6 atomes d'iode, fournissent en se décomposant 1 molécule de bromate, qui possède, à l'égard de l'iodure de potassium, en milieu chlorhydrique, le même pouvoir oxydant.

Si dans la réaction étudiée, la disparition partielle de l'excès d'hypobromite est bien due à sa transformation en bromate, on voit qu'en retranchant u' de la différence $n - n'$ qui mesure la totalité de l'hypobromite disparu on retranche précisément de $n - n'$ le volume de solution d'hyposulfite qui correspond à l'hypobromite ainsi transformé en bromate. La différence N — N' doit donc corres-

poudre exactement à l'hypobromite réduit par le cyanogène, conformément à l'équation (I).

C'est bien ce qui résulte de titrages effectués en substituant l'acide chlorhydrique à l'acide acétique. Les résultats obtenus pour les différences N — N' se confondent en effet avec les chiffres théoriques $\frac{x}{0,0063}$.

Mode opératoire.

Le dosage du cyanogène dans le cyanure mercurique peut dès lors être effectué de la manière suivante :

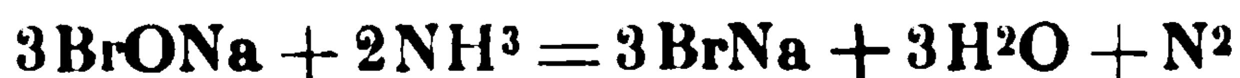
On prend deux flacons en verre blanc, bouchant à l'émeri, d'une contenance de 250 cc. Dans chacun on met 10 cc. de la solution d'hypobromite et dans l'un d'eux, 10 cc. d'une solution de cyanure mercurique à 1 gr. pour 100 cc. On agite et au bout d'une minute, on introduit dans chaque flacon 10 cc. d'une solution d'iodure de potassium à 20 0/0, et après avoir mélangé 10 cc. d'acide chlorhydrique dilué au 1/5. Les deux flacons bouchés et agités sont laissés au repos pendant une demi-heure au bout de laquelle l'iode libéré est titré au moyen de la solution décinormale d'hyposulfite du sodium en présence de 1 cc. d'empois d'amidon.

Si N est le nombre de centimètres cubes employés pour le flacon servant de témoin, N' celui qui correspond au réactif oxydant resté en excès dans l'autre flacon, la différence N – N', multipliée par 0,0013 donne en grammes la quantité de cyanogène combinée au mercure dans la prise d'essai.

On a la quantité équivalente d'acide cyanhydrique en substituant au précédent le facteur 0,00135; enfin la quantité correspondante de cyanure mercurique est donnée en multipliant N — N' par 0,0063.

B. — *Dosage du mercure.*

Ce dosage peut s'effectuer sur le produit de destruction du cyanure mercurique par l'hypobromite, au moyen de la méthode cyanoargentimétriqne de M. Denigès. Le mélange doit être d'abord débarrassé de l'hypobromite restant, qui oxyderait la solution titrée de cyanure de potassium. Il suffit pour cela d'un excès d'ammoniaque, qui réduit instantanément le réactif suivant la réaction :



$$3BrONa + 2NH^3 = 3BrNa + 3H^2O + N^2$$

Lorsqu'on ajoute ensuite la solution de cyanure de potassium, le précipité mercurique se dissout. Il ne reste plus qu'à amener à une dilution convenable avec de l'eau distillée et à titrer avec de l'azotate d'argent en présence d'iodure de potassium, le cyanure alcaliu non dissimulé par le mercure.

Toutefois, il est essentiel pour que le dosage s'effectue correctement, de ne verser la solution cyanurée que lorsque l'azote libéré dans la réaction précédente a complètement cessé de se dégager.

En effet, par suite de la forte dissociation des cyanures alcalins en solution aqueuse, le gaz, en se dégageant entraînerait des quantités appréciables d'acide cyanhydrique; l'excès de cyanure de potassium se trouverait ainsi diminué, de sorte que l'on serait amené à un chiffre trop élevé pour le dosage du mercure.

Mode opératoire.

La technique suivante, basée sur ces considérations conduit à des résultats exacts.

Dans une fiole d'Erlenmeyer de 250 cc., une prise d'essai de cyanure mercurique qui devra être comprise entre les limites de 20 et 200 milligrammes est d'abord oxydée par la solution d'hypobromite. Jusqu'à 100 mgr. il suffit de 10 cc. de cette solution : ce volume doit être double pour les doses plus élevées.

Pour le titrage d'un échantillon de cyanure mercurique, on prend 20 cc. d'une solution à 1 gr. du produit dans 100 centimètres cubes, soit $0^{gr},20$ de l'échantillon à analyser. Une fois effectuée l'oxydation par 20 cc. de la solution d'hypobromite, résultat certainement attteint au bout d'une minute, on verse 2 cc. d'ammoniaque, puis on maintient au bain-marie jusqu'à ce que tout l'azote ait été chassé du mélange. Celui-ci est alors refroidi, puis on ajoute 10 cc. de solution de cyanure de potassium équivalente à la solution décinormale d'azotate d'argent. Le précipité d'oxyde mercurique ne tarde pas à se dissoudre : on verse ensuite 10 cc. d'ammoniaque, $0^{cc},5$ de solution d'iodure de potassium à 20 0/0, puis 40 à 50 cc. d'eau distillée. Finalement la solution décinormale d'azotate d'argent est versée jusqu'à opalescence persistante. Soit n le nombre de centimètres cubes employés.

Si la différence $10n$ est supérieure à 5,5, — c'est le cas, lorsqu'on opère sur $0^{gr},20$ de cyanure mercurique, — la quantité de mercure contenu dans la prise d'essai est en grammes, égale à :

$$(1,04\,(10 - n) - 0,45) \times 0,020$$

et la quantité correspondante de cyanure mercurique :

$$(1,04\,(10 - n) - 0,45) \times 0,0252$$

Si, $10 - n$ est inférieur à 5,5 on a pour la quantité de mercure

$$0,96\,(10 - n) \times 0,020$$

et, pour celle de cyanure mercurique :

$$0,96\,(10 - n) \times 0,0252$$

Les deux méthodes de dosage dont je viens d'indiquer l'emploi peuvent servir l'une ou l'autre au titrage d'un cyanure mercurique, en l'absence d'oxycyanure.

Dans le cas des produits renfermant de l'oxycyanure, chacune d'elle fournissant séparément l'un des deux constituants, on obtient en les combinant la composition exacte du produit.

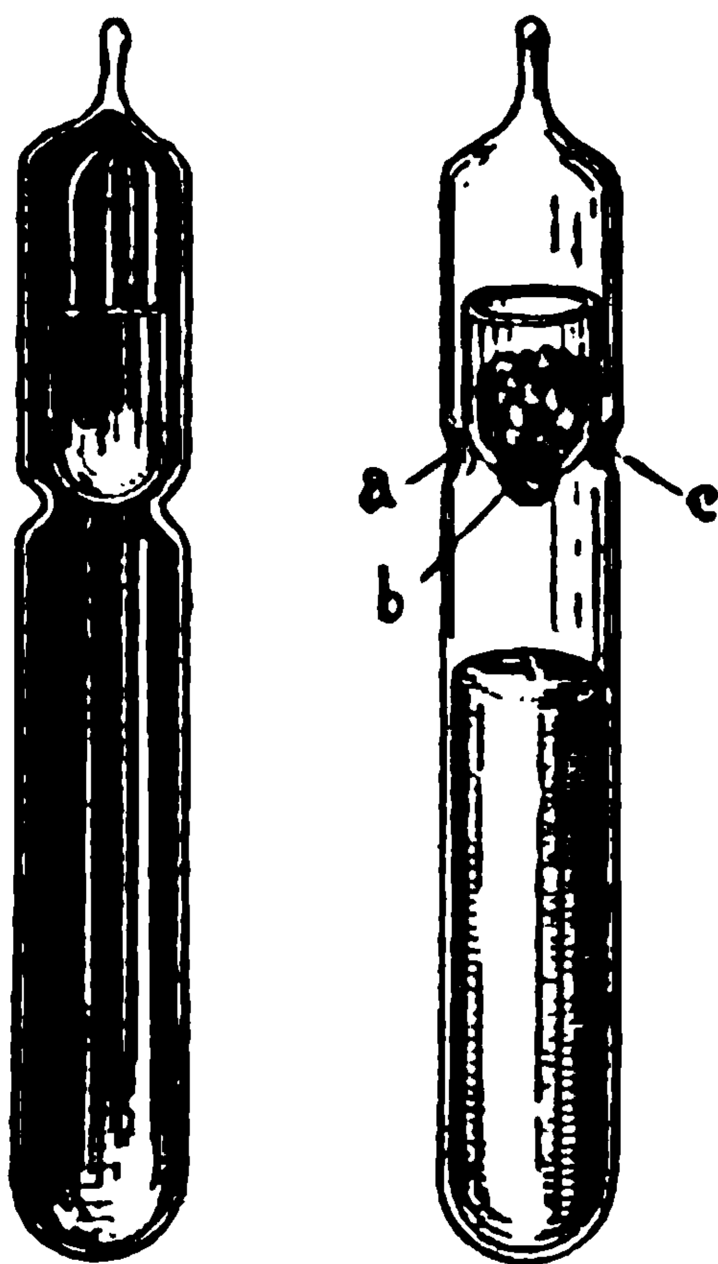
Leur sensibilité permet de les appliquer sans difficulté lorsque la quantité de substance mise en œuvre est de l'ordre du milligramme; les conditions qu'il convient de réaliser en vue de cette adaptation sont relatées dans un autre mémoire.

NOTES DE LABORATOIRE

Note de laboratoire. Sur un tube à réaction; par Charles DHÉRÉ.

(11.12.1928.)

Depuis plus de 12 ans, j'utilise couramment, pour les recherches (1) et les démonstrations, le modèle de tube à réaction figuré ci-dessous. Il s'agit, comme on le voit, d'un tube à essai ordinaire, présentant vers son milieu soit un léger étranglement, soit trois pointes *a*, *b*, *c*, repoussées intérieurement (2), servant de support à une cupule. Dans la cupule, on introduit n'importe quel réactif ne déterminant pas, par mélange avec le contenu du tube, un dégagement notable



(1) *Cf. C. R. de la Société de Biologie*, 1916, t. 79, p. 1087.

(2) Cette modification, très pratique, a été apportée par mon assistant, le Dr A. Schneider.

de gaz. Avant de sceller l'extrémité ouverte du tube, on peut d'ailleurs faire le vide ou introduire un gaz quelconque. (Dans ce cas particulier, il est avantageux de souder latéralement un petit tube à dégagement au-dessous de l'étranglement.)

Quand on relève le tube, — qui avait été retourné pour effectuer la réaction, — on se trouve dans d'excellentes conditions pour observer toutes les modifications visibles, telles que : opalescence, précipité, coloration, spectre d'absorption, fluorescence, etc. (3).

Comme cupule, on prend le fond d'un tube à essai (hors d'usage) de moindre diamètre : ces tubes à réaction ne coûtent ainsi presque rien. Leur emploi est tout indiqué dans l'enseignement. On préparera une série d'avance, de façon à en distribuer, pendant une leçon à chaque rangée ou groupe d'auditeurs éloignés de la table. Aussi bien pour les réactions chimiques ordinaires que pour les réactions physico-chimiques (action de colloïdes de signes électriques opposés, etc.), ces tubes rendent de grands services.

Dans le cas de recherches, on peut laisser avant ou après mélange, les tubes dans l'eau chaude ou à l'étuve, sans qu'il se produise d'évaporation, le contenu étant à l'abri de l'air.

J'ajoute que j'ai beaucoup utilisé aussi ces tubes dans des recherches sur la cristallisation (en l'absence d'oxygène); car les cristaux, déposés sur les parois, peuvent être très correctement examinés et photographiés dans des tubes de 16 mm. de diamètre, par exemple (4), ce qui n'est sans doute pas suffisamment connu. J'ai fait construire dans ce but un modèle spécial de microscope et des porte-tubes qui seront décrits ailleurs.

---

(3) Dans le modèle imaginé par F. Hoppe-Seyler en 1879 (voir sa *Physiol. Chem.*, p. 390, la cupule est supportée à l'intérieur du tube à essai par une longue tige de verre, fort gênante pour les observations optiques.

(4) Consulter à ce sujet la thèse de mon élève S. Bleszynska : Recherches sur les hémochromogènes et les hématines réduites. Fribourg (Suisse), 1928.

ERRATUM

T. **43**, p. 1130 (après le tableau) et p. 1131 (après le tableau) :

Au lieu de : $\frac{\Delta S}{\Delta t} = 0,025$; $\frac{\Delta S}{\Delta t}$ (cis) $= 0,147$; $\frac{\Delta S}{\Delta t}$ (trans) $= 0,038$,

lire : $\frac{\Delta S}{\Delta t} = -0,025$; $\frac{\Delta S}{\Delta t}$ (cis) $= -0,147$; $\frac{\Delta S}{\Delta t}$ (trans) $= -0.038$.

NOTICE

SUR LA VIE ET LES TRAVAUX

DE

ANDRÉ JOB

Professeur de Chimie Générale à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris
et au Conservatoire des Arts et Métiers.

1871-1928

Par G. URBAIN,

Membre de l'Institut.

André Job, professeur de Chimie générale à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris et au Conservatoire des Arts et Métiers, est mort à Bellevue, le 16 août 1928, après une longue et douloureuse maladie. Il était âgé de 57 ans.

Ancien élève de l'Ecole Normale, il fut d'abord agrégé-préparateur au laboratoire de chimie que dirigeait Joly dans cette Ecole. Il fut nommé la même année Maître de conférences à la Faculté des Sciences de Rennes, où il fut chargé de la préparation à l'agrégation et du cours de chimie industrielle. Quatre ans après, il fut chargé en outre du cours de chimie agricole et de la direction du laboratoire agricole dans la même Faculté.

L'année suivante, il occupa comme professeur titulaire une chaire de chimie à la Faculté des Sciences de Toulouse, où il enseigna pour les étudiants du P. C. N. la chimie générale. Il y fit, en outre, des conférences du soir, qui réunissaient un public nombreux, qu'attirait son enseignement illustré d'expériences.

En 1908, il fut appelé à Paris pour y enseigner la chimie générale au Conservatoire des Arts et Métiers. En 1925, il prit à la Sorbonne la succession de M. Le Chatelier, devenu professeur honoraire. Il ne devait occuper que durant trois ans la chaire de chimie générale de la Faculté des Sciences de l'Université de Paris!

A. Job fut un Maître remarquable.

Les écrits qu'il a laissés témoignent de la largeur de ses vues, de l'éteudue de sa science et de la profondeur de son esprit. Il s'exprimait avec clarté et élégance. Son style présentait les mêmes qualités qui ont caractérisé d'ailleurs toutes ses productions.

Il était aimé et respecté de ses élèves, qui se rendaient compte de sa haute valeur scientifique et morale. Il était de ceux dont l'en-

seignement laisse des traces indélébiles. Il savait former les esprits et inspirer le goût de la science, qu'il rendait aimable, parce qu'il l'aimait lui-même d'un amour pur, immense et désintéressé.

L'homme n'était pas moins remarquable que le Maître. Il imposait la sympathie par l'aménité de ses manières, la droiture de son caractère et sa générosité.

Sa perte sera regrettée de tous ceux qui ont pu apprécier ses éminentes qualités.

Il fut l'un des savants les plus éminents de ce temps et l'un des plus originaux.

André Job a débuté dans la science par un travail resté classique sur le mécanisme de l'*oxydation spontanée*. Des observations antérieures avaient déjà montré que la fixation d'oxygène sur un corps oxydable s'accompagne parfois de la formation d'eau oxygénée et même d'ozone. On avait bien supposé l'existence d'un peroxyde dont l'eau oxygénée serait la trace, mais ce peroxyde, véritable clef de la réaction, demeurait insaisissable. A. Job eut le mérite de trouver dans la chimie minérale, avec le cérium, un cas typique, qui lui permit de saisir le peroxyde et d'analyser dans le détail les étapes de l'oxydation.

Les sels céreux et cériques, tels qu'on les connaissait alors, paraissaient être de stabilité comparable. Mais A. Job ayant pu dissoudre le cérium en milieu alcalin, observa que la stabilité des sels formés dans ces conditions, présente aux divers degrés d'oxydation, des changements profonds. Tandis qu'une liqueur neutre ou acide, peut difficilement oxyder les sels céreux, on oxyde ceux-ci aisément en liqueur alcaline. L'oxygène de l'air y suffit. C'est ainsi que la solution incolore de carbonate céreux, dissous dans le carbonate potassique, jaunit lentement; il se forme du carbonate cérique; mais, si l'on agite vivement à l'air, pour activer l'oxydation, on voit d'abord apparaître une coloration rouge qui, si l'agitation ne se prolonge pas, s'atténue et vire au jaune. Si l'on active l'oxydation, la coloration rouge subsiste : le degré cérique a été dépassé. A. Job a pu extraire de telles liqueurs de petits cristaux rouges de carbonate percérique, dont il a su, d'ailleurs, préparer des quantités importantes, en oxydant une solution cérique alcaline par l'eau oxygénée.

Cette expérience aujourd'hui classique, a révélé pour la première fois la formation transitoire d'un peroxyde et son rôle dans l'oxydation. On conçoit la difficulté d'une telle étude; elle eut été impossible sans le secours d'une méthode analytique très sûre. On ne connaissait pas alors de méthode d'analyse volumétrique par réduction en liqueur alcaline. A. Job sut en établir une rigoureuse et simple, fondée sur les propriétés des pyrophosphates complexes de fer et de sodium qui, soit à l'état ferreux, soit à l'état ferrique, desteut tout à fait incolores.

Ces travaux sur le cérium, aussitôt connus, ont été continués en Allemagne par Baur et par Engler; immédiatement après, Manchot étudiait l'action des sels ferreux, et, sans isoler le peroxyde, rémontrait son existence par l'oxydation induite. Le composé peroxydé si mobile, que A. Job avait pu surprendre au cours de l'oxy-

dation spontanée du sel céreux, est un générateur d'eau oxygénée an contact des acides et un oxydant actif en milieu alcalin ; A. Job s'est rendu compte que les sels céreux peuvent mettre en évidence les étapes du transport de l'oxygène dans la catalyse oxydante.

A cet égard, l'exemple du glucose que A. Job a choisi, reste le plus net et le mieux étudié.

Ces travaux peuvent être rapprochés de ceux de M. Gabriel Bertrand sur les oxydases au manganèse ; en fait, A. Job a créé une *oxydase au cérium;* l'acétate de cérium provoque l'oxydation de l'hydroquinone au même titre que l'acétate de manganèse.

Ici se place l'étude générale de A. Job sur les divers catalyseurs d'oxydation de l'hydroquinone. Il a édifié à cette occasion une méthode rigoureuse qui permet de définir et de mesurer à chaque instant la vitesse d'oxydation dans un liquide et d'en faire l'inscription graphique. Les résultats de cette étude l'ont conduit à distinguer deux sortes de catalyseurs ; les uns, comme l'acétate de manganèse et l'acétate de cérium transportent l'oxygène, les autres comme l'hydroacétate de nickel et la soude étendue, sensibilisent l'hydroquinone.

A. Job a reconnu que non seulement le manganèse mais encore le cobalt, se comportent comme le cérium. Il a montré que le cobalt en liqueur alcaline carbonatée forme un cobalticarbonate vert sous l'influence de l'eau oxygénée. Pour observer l'oxydation spontanée, il a été conduit à opérer en milieu tartrique additionné d'un excès de soude.

Il se forme alors un cobaltitartrate vert. Parallèlement, A. Job a étudié, dans les mêmes conditions, l'oxydation spontanée du manganèse en milieu tartrique; dans l'un et l'autre cas, l'oxydation de l'excès du tartrate montre le rôle transitoire d'un peroxyde. Les savants de l'école allemande pensaient que, dans des cas analogues, la réaction primaire est une réaction sur l'eau, génératrice d'hydrogène autoxydable, mais A. Job a écarté cette théorie par une observation très simple : c'est par l'air que l'oxydation est la plus rapide dans le cas du manganèse, tandis qu'elle est beaucoup plus rapide par l'acide azotique dans le cas du cobalt. La simple comparaison de deux vitesses de réaction réglait ainsi une question théorique importante.

Au cours de cette recherche sur le manganèse, A. Job a isolé un sel complexe cristallisé, qui lui a paru mériter une étude plus approfondie; ce complexe présente en effet des propriétés singulières ; sa solution dans l'eau ou dans du tartrate additionné de sonde est rouge; dans du tartrate neutre ou très faiblement acide, elle est verte. Les cristaux sont verts et ils se déposent cependant dans une liqueur rouge. A. Job a expliqué ces diverses anomalies par la formation de complexes plus ou moins associés, et cet exemple peut servir de document suggestif pour la théorie des complexes. C'est ainsi que A. Job a été orienté vers son importante étude sur les complexes cyanurés du nickel.

Dans la chimie du cérium, du manganèse et du cobalt, il avait vu s'affirmer le rôle dominant que joue la formation des complexes dans l'oxydation des sels métalliques, et il a su trouver là le

domaine de recherches où il pourrait le mieux préciser les rapports de la valence et de la coordination. Ici encore, il a choisi un exemple particulièrement heureux (ces rencontres n'arrivent qu'à ceux qui savent les chercher), en prenant pour point de départ le cyanure complexe de nickel monovalent. A partir de ce cyanure, il a pu créer tout un groupe de complexes dont il a fait varier à volonté, ensemble ou séparément, la coordination et la valence.

Dans le tricyanure rouge, la valence du nickel est 1 et l'indice de coordination 3. Sans modifier la valence, on peut élever la coordination en fixant sur ce composé une molécule d'oxyde de carbone : l'indice passe de 3 à 4 et en même temps le complexe se décolore. Dans le tétracyanure, la valence du nickel est 2, l'indice est 4, et le sel est sensiblement incolore. A. Job a démontré qu'un excès de cyanure détermine un nouveau complexe où la valence est 2 et où l'indice est 6; il est fortement coloré en rouge. Enfin, il a pu élever le nickel à la valence 3 en oxydant le tétracyanure par l'air, en présence d'hydroxylamine : il obtint alors un complexe de coloration violette intense à deux noyaux de nickel, et qui est doué de propriétés remarquables. Cette étude est tout à fait instructive, non seulement par les résultats qu'elle apporte (le changement de valence est un fait culminant dans l'histoire d'un élément), mais par les méthodes mises en jeu. La formule des complexes est determinée dans leur solution même, tantôt par de simples observations spectrophotométriques, tantôt par l'emploi de l'oxyde de nickel que A. Job a employé, avec beaucoup d'élégance, pour capter et dénombrer les ions CN. Dans ce travail, tout est à retenir. Mais il est un point particulièrement important, sur lequel il convient d'insister : celui de l'indice catalytique des ions CN dans la réaction sur l'eau du nickel-1-tricyanure; ici l'influence de la coordination sur le changement de valence est démontrée de façon frappante et A. Job en a donné l'explication par l'hypothèse d'un complexe mobile intermédiaire dont le rôle paraît tout à fait caractéristique dans les phénomènes de ce genre ; il semble bien probable que les peroxydes primaires formés dans l'oxydation, sont des complexes de ce type.

Ainsi s'est révélée une fois de plus l'importance générale de ces formes fugitives et si difficiles à saisir, sur lesquelles A. Job a constamment insisté avec tant de raison. Et c'est précisément pour trouver de nouvelles formes mobiles et de nouveaux types de mécanismes qu'il s'est tourné vers la chimie des organométalliques. En abordant ce domaine, il s'est placé en premier lieu, au point de vue de la classification et de la systématique des éléments et il a reconnu que la formation des organométalliques n'est pas, comme on le croyait, le privilège de quelques éléments ; bien au contraire, il semble possible de généraliser cette formation pour tous les éléments. Le premier exemple auquel A. Job s'est adressé est celui du fer; et il a découvert l'*iodure de fer éthyle*. L'étude de ce composé l'a très rapidement mis en présence de formes nouvelles et de mécanismes nouveaux : sa décomposition lente fait apparaître du fer pyrophorique doué d'une grande activité. En cherchant à obtenir de la même façon du nickel actif, il a été conduit à faire réagir le chlorure de nickel sur le bromure de

phénylmagnésium. Il a préparé ainsi des solutions d'un composé phénylé du nickel qui présente des propriétés inattendues. Le nickel organométallique fixe non seulement de l'oxyde de carbone, mais de l'oxyde azotique, de l'éthylène, de l'acétylène; et ces molécules sont engagées dans des formes mobiles d'où elles sortent activées par des transformations nouvelles. L'activation de l'éthylène, en particulier, donne des résultats extrêmement intéressants; une très petite quantité de nickel organométallique ajoutée à un grand excès de bromure de phénylmagnésium suffit pour lui faire accepter de grandes quantités d'éthylène; c'est la première fois qu'on a introduit la catalyse dans le domaine des organométalliques, et les conséquences ont été tout à fait remarquables. Ce qui est surprenant c'est, tout d'abord, la nature et la diversité des produits de la réaction; on en aurait, sans doute, longtemps cherché l'explication si A. Job n'avait réussi à mettre en évidence la formation du bromure de magnésium-hydrogène: son existence n'avait été jusqu'alors qu'à peine soupçonnée; elle a été démontrée là avec certitude par l'apparition de l'acide formique après fixation de gaz CO^2. C'est une forme mobile intéressante au premier chef, dont A. Job déduit tout le mécanisme de la réaction. On ne saurait trop insister sur l'intérêt que présente l'explication donnée ici par A. Job; il fait intervenir avec un succès inusité le jeu *des polarités dans les réactions organiques;* ce succès est dû à l'intervention des éléments métaux, et il justifie une fois de plus le choix heureux qu'a fait l'auteur de ce domaine de recherches. On a rarement fait d'un phénomène de catalyse, en chimie organique, une étude aussi approfondie.

Là encore la recherche a été menée à bien grâce à la sûreté des méthodes d'analyse. A. Job avait établi un procédé rigoureux de dosage des organozinciques et des organomagnésiens. Une technique très simple lui permet de déterminer par des prélèvements très minimes la teneur réelle d'une solution en organométalliques et d'avoir ainsi le moyen de suivre, au cours de leurs réactions, l'apparition ou la disparition progressive de ces composés. Dans des recherches complémentaires, A. Job a pu appliquer cette méthode à des observations nouvelles; l'étude des énols et de leurs dérivés iodés a conduit à des résultats intéressants, mais il faut citer tout particulièrement la méthode élégante qui démontre, par une simple mesure de vitesse de réaction, la constitution jusqu'ici incertaine des organométalliques mixtes.

Enfin A. Job a ajouté encore un chapitre nouveau à la Chimie des Organo-métalliques en découvrant les composés arsinomagnésiens dont il a tiré un parti magnifique pour la synthèse dans la chimie spéciale de l'arsenic, en découvrant avec la collaboration de R. Reich de nombreux organométalliques très instables et par conséquent très actifs comme agents de synthèse. Cette activité chimique se prête à la fixation de molécules non saturées comme l'éthylène, l'acétylène, l'oxyde azotique et l'oxyde de carbone. Ces molécules sont engagées ainsi dans des formes mobiles d'où elles sortent activées, c'est-à-dire disposées à des transformations nouvelles. C'est ainsi que A. Job et Reich ont pu donner une méthode

nouvelle de préparation du nickel-carbonyle. Guidé par les nouvelles théories électroniques A. Job, a prévu l'existence et la composition du chrome-carbonyle encore inconnu que put isoler sur ses conseils et sous sa direction son élève M. A. Cassai.

Durant la guerre, l'activité scientifique et le patriotisme de A. Job se sont manifestés par des résultats de la plus haute importance pour les armes françaises. Il ne m'appartient pas d'énumérer les découvertes qu'il fit au profit de la Défense nationale et je n'y puis faire ici qu'une pieuse et discrète allusion.

Les travaux que je viens de rappeler sont tous issus d'une même idée directrice : la considération des formes mobiles. Mais A. Job ne s'est pas contenté d'envisager celles-ci dans leur structure. Il a voulu chercher aussi les conditions énergétiques de leur mobilité. « La véritable tâche du chimiste moderne, disait-il, doit être justement de rattacher l'*énergie à la structure* ». C'est là une idée à laquelle A. Job tenait beaucoup et qu'il a développée à plusieurs reprises dans ses exposés généraux. C'est, en effet, la façon réellement moderne d'envisager l'énergétique chimique. Les nouvelles théories photochimiques avaient ouvert précisément la voie pour une telle étude. A Job l'avait compris, et il a cherché une réaction photochimique où pourrait se révéler simplement la valeur énergétique d'une liaison entre atomes. C'est ainsi qu'il a porté ses observations sur la photolyse des iodures organiques. Malgré les difficultés expérimentales, il a pu faire une analyse très serrée du mécanisme de la décomposition de l'iodure d'éthyle sous l'influence de la lumière. C'est une réaction purement photochimique. Elle est monomoléculaire. La molécule d'iodure d'éthyle soumise à des radiations d'une fréquence suffisante abandonne un atome d'iode. Le quantum de lumière, qui suffit tout juste à provoquer la décomposition, mesure l'énergie de rupture. En multipliant des déterminations de ce genre sur des composés aussi variés que possible, A. Job pensait qu'il serait possible de fixer le détail des variations d'énergie dont la thermochimie ne peut donner que le bilan global.

En chimie minérale, A Job a fait aussi une étude photochimique extrêmement instructive. Le noircissement du sulfure de zinc sous l'influence de la lumière solaire était jusqu'ici un phénomène très mystérieux. A. Job en a expliqué le mécanisme par une étude des produits de la réaction. Il y a reconnu le jeu d'une forme mobile d'un sulfure de zinc créée par la lumière et pour laquelle l'eau sert de révélateur.

Cette forme mobile ne peut d'ailleurs apparaître que dans un sulfure préparé pour la phosphorescence ; la réaction de noircissement obéit donc aux mêmes conditions de structure que le phénomène de phosphorescence, et la chimie apporte ainsi une contribution nouvelle à la connaissance de ce phénomène. En résumé, la presque totalité des recherches de A. Job se rapportent à ce qu'il appelait le mécanisme des réactions, c'est-à-dire l'*existence de composés définis et fugitifs, étapes nécessaires entre l'état initial et l'état final de la matière en réaction.* L'étude de ces termes peu stables est, comme on sait, particulièrement difficile. Après la période où les composés stables ont presque exclusivement attiré

l'attention des chimistes, devait s'ouvrir une période nouvelle où les composés fugitifs devaient prendre un relief jusqu'alors négligé. L'œuvre de A. Job a inauguré brillamment cette période nouvelle.

L'effort de ce savant est de la plus haute originalité. *A. Job n'a imité personne, et il a ouvert une voie nouvelle, où il a travaillé sur ses propres idées et avec ses propres méthodes.*

La finesse d'esprit caractérise son tempérament d'inventeur. Son imagination était vive et constamment en éveil, mais il savait strictement la discipliner. Entre les images que tout problème pouvait lui suggérer, il ne pouvait souffrir de hiatus, et tous les « mécanismes » qu'il se plaisait à discerner dans les réactions qu'il a étudiées si minutieusement, sont logiquement liés les uns aux autres. Dans un domaine encore si mal connu, l'hypothèse explicative devait nécessairement jouer un grand rôle.

A. Job *ne la redoutait pas et même il lui accordait un pouvoir que légitimait chez lui une connaissance mûrement réfléchie de l'histoire des sciences physiques* dont il avait su dégager une élégante philosophie conforme à ses tendances personnelles.

Il a exposé cette philosophie dans 3 articles parus, l'un à la *Revue du Mois*, les deux autres dans la *Revue de Métaphysique et de Morale.* Il les a réunis en un fascicule sous le titre : « La Méthode en Chimie. »

« Quand on vit, dit-il (p. 13), dans le laboratoire, on acquiert bien vite cette notion qu'il y a un fait plus important que l'espèce chimique et qui la domine, c'est la réaction même qui la crée et qui la détruit. » C'est par la réaction que se dégradent les systèmes chimiques, et « nous ne devons dégrader un système chimique qu'avec les plus grandes précautions (*loc. cit.*, p. 16)... « Parmi les formes diverses d'un système chimique, la plus élevée en potentiel est la plus riche en promesses. Nous apprenons maintenant que parmi ces formes il en est de plus promptes aux réalisations. Ce sont justement celles-là que nous avons intérêt à retenir. Mais étant les plus déliées et les plus mobiles, elles sont aussi les plus fragiles et les plus fuyantes (*loc. cit*, p. 17) »... « Le chimiste arrive à mettre en jeu des composés qu'il ne voit pas, et on peut dire qu'ils sont d'autant plus actifs qu'ils sont plus insaisissables. » Dans ces quelques lignes, A. Job a exprimé sous une forme impeccable l'idée directrice — celle des mécanismes — qui devait dominer toute son œuvre.

Comme tous les novateurs, A. Job ne pouvait supporter les contraintes imposées par les normes classiques. Constamment il chercha à s'en évader. « Actuellement, dit-il (*loc. cit.*, p. 26) elle (la Chimie) essaie d'expliquer les espèces par des assemblages d'atomes et les métamorphoses par des transformations d'énergie. Est-ce une conception définitive? *Nul ne le croira.* » A. Job était hardi dans ses hypothèses, et il lui arriva parfois comme il le dit lui-même (*loc. cit.*, p. 52) de redouter un contraste entre la hardiesse des hypothèses et la débilité des moyens d'observation. Mais loin d'être arrêté par ce scrupule il y trouvait le stimulant qui devait lui permettre, à l'aide de patientes et judicieuses obser-

vations, de transformer ses hypothèses en faits concrets et positifs. « On ne saurait trop répéter, a-t-il dit, que les hypothèses scientifiques ne sont pas faites pour donner à l'esprit un repos provisoire. Envisagées ainsi elles seraient stériles. Elles sont faites au contraire pour suggérer des observations nouvelles. » Voilà d'excellente philosophie, et celle d'un véritable homme d'action.

Mais où tendait cette action? Nous la voyons au début s'exercer exclusivement dans le domaine minéral, puis nous la voyons s'incliner vers l'Organique et se manifester dans un domaine où Chimie minérale et Chimie organique interviennent simultanément; et il devient clair qu'elle devait aboutir à la Biologie. « Etudier, dit-il, à la fin de son opuscule sur « La méthode en Chimie » les mécanismes des réactions, explorer le domaine de l'instabilité, c'est donc préparer l'analyse des conditions mêmes de la vie. »

Il s'était bien proposé de passer des expériences préliminaires aux expériences biologiques qu'il leur assignait pour fin. Ce rêve de sa vie de savant, il se proposait de le réaliser à l'Institut récemment fondé par M. Edmond de Rothschild; mais la longue et terrible maladie qui devait le terrasser sans faire fléchir ni sa confiance dans l'avenir, ni son admirable enthousiasme scientifique. a prématurément arrêté l'essor de ce noble et grand esprit réalisateur. Tous ceux qui l'ont connu — et tous ceux qui l'ont connu l'ont aimé — conserveront pieusement le souvenir de l'homme droit et généreux qu'était A. Job. Quant à son œuvre déjà classique — mais hélas inachevée — elle est impérissable et son importance ne pourra que s'accroître avec le temps.

LISTE DES TRAVAUX SCIENTIFIQUES

de A. JOB.

Chimie analytique.

Analyse volumétrique en liqueur alcaline par un réducteur ferreux, *C. R.*, t. **127**, p. 59.

Dosage volumétrique du Cérium. Applications, *C. R.*, t. **128**, p. 101.

Sur un appareil destiné à mesurer les dégagements gazeux à volume constant, *Bull. Soc. Ch.* (3), t. **23**, p. 288.

Sur la mesure des rendements dans les oxydations ou les réductions électrolytiques. *Bull. Soc. Sc. et Méd. de l'Ouest*, t. **10**.

Chimie des terres rares.

Sur de nouveaux composés des métaux de la cérite. Les oxalochlorures de terres rares, *C. R.*, 1898, t. **126**, p. 246.

Sur le carbonate double cristallisé de peroxyde de cérium, *C. R.*, t. **129**, p. 1098.

Mécanismes d'oxydation.

Sur la peroxydation du cérium dissous dans les carbonates alcalins. *C. R.*, t. **128**, p. 178.
Recherches sur l'oxydation en liqueur alcaline des sels de cérium et de cobalt (thèse), *Ann. de Ch. et de Phys.* (7), 1900, t. **20**, p. 107.
Glucose et carbonate de cérium; sur un nouveau mécanisme d'oxydation provoqué, *C. R.*, t. **134**, p. 1052.
Activité de quelques sels de terres rares comme excitateurs d'oxydation, *C. R.*, t. **136**, p. 45.
Oxydation par l'air. Problème de la comparaison des vitesses, *C. R.*, t. **142**, p. 1403.
L'acétate de nickel modifié. Nouveau type d'excitateur d'oxydation par l'hydroquinone, *C. R.*, t. **144**.
Sur la formule d'oxydation des sels de cobalt en solution alcaline. Oxydation par l'eau oxygénée, *C. R.*, t. **127**, p. 100.
Oxydation spontanée de l'hydrate de cobalt dissous en milieu alcalin. Oxydation par l'air, *C. R.*, t. **144**, p. 1044.

Viscosité des gaz.

Sur la mesure des vitesses des dégagements gazeux. Application au voltamètre, *Bull. Soc. Ch.* (3), t. **25**, p. 7.
Das amperemanometer und seine weitere anwendung in der Elektrochemie, *Z. fur Elek.*, t. **7**, p. 421.
Nouvelle méthode pour la mesure et l'inscription des températures élevées, *C. R.*. 1902, t. **134**, p. 39.
Mesure des hautes températures par l'écoulement des gaz, *Mém. de l'Acad. des Sc. de Toulouse*, 1907.

Complexes d'oxydation.

Sur un manganitartrate vert cristallisé, A. Job et P. Goissedet; *C. R.*, 1911, t. **152**, p. 265.
Acétylacétonates de cérium, A. Job et P. Goissedet; *C. R.*, 1913, t. **157**, p. 50.
Phénomènes d'oxydation parmi les complexes cyanurés du nickel : valence, coordination, coloration, A. Job et A. Samuel; *C. R.*. 1923, t. **177**, p. 188.
Sur les complexes d'oxydation des nickelocyanures en présence d'hydroxylamine, A. Job et A. Samuel; *C. R.*, 1926, t. **182**, p. 579.

Composés arsinomagnésiens et phosphinomagnésiens.

Sur l'existence des magnésiens arsinés, A. Job et R. Reich; *C. R.*, 1923, t. **177**, p. 56.
Sur l'existence des magnésiens arsinés et quelques-unes de leurs réactions, A Job, R. Reich et P. Vergnaud; *Bull. Soc. Ch.*, 1924, t. **35**, p. 1404.
Sur les magnésiens phosphinés. A. Job et C. Dusollier; *C. R.*, 1927, t. **184**, p. 1454.

Composés organo-métalliques.

Essai d'extension systématique de la préparation des organo-métalliques. Application à l'iodure de fer éthyle, A. Job et R. Reich; *C. R.*, 1922, t. **174**, p. 1358.

Fixation de molécules non saturées par des métaux issus de leurs organo-métalliques, A. Job et R. Reich, *C. R.*, 1923, t. **177**, p. 1439.

Activation catalytique de l'éthylène par le nickel organométallique, A. Job et R. Reich, *C. R.*, 1924, t. **179**, p. 330.

Contribution à l'étude des organozinciques, A. Job et R. Reich; *Bull. Soc. Ch.*, 1924, t. **33**, p. 1414.

Fixation de l'oxyde de carbone sur un magnésien par l'intermédiaire du chlorure chromique, A. Job et An. Cassal; *C. R.*, 1926, t. **183**, p. 58.

Sur la constitution des dérivés organo-magnésiens, A. Job et M. Dubien; *C. R.*, 1927, t. **184**, p. 155.

Photochimie.

Sur la réduction photochimique du sulfure de zinc, A. Job et G. Emschwiller; *C. R.*, 1923, t. **177**, p. 313.

Photolyse des iodures organiques. Le seuil photochimique et les énergies de liaison, A. Job et G. Emschwiller; *C. R.*, 1924, t. **179**, p. 52.

Le seuil photochimique et les énergies de liaison, A. Job et G. Emschwiller. *C. R.*, 1924, t. **179**, p. 168.

Généralités.

La mobilité chimique. Rapport au Conseil de Chimie Solvay, avril 1922.

Essai sur le mécanisme de la réaction chimique, d'après le précédent rapport. Conférence au laboratoire de Chimie organique du collège de France, *Bull. Soc. Ch.*, 1923, t. **33**, p. 1561.

Les réactions intermédiaires dans la catalyse. Rapport au Conseil de Chimie Solvay, avril 1925.

Philosophie scientifique.

Le mécanisme de l'oxydation, *Revue du Mois*, février 1906.

L'œuvre de Berthelot et les théories chimiques, *Revue de métaphysique et de morale*, novembre 1907.

La méthode en Chimie, *Revue de métaphysique et de morale*, mars 1908.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 25 JANVIER 1929.

Présidence de M. DELANGE, *vice-président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. A. A. GUNTZ, Paul AVY, Bimkichi MASOUMOTO, Daïb NAKAÉ, Raymond HORCLOIS, l'abbé Alexandre VACHON ; le LABORATOIRE DE CHIMIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE ; le LABORATOIRE de M. le Professeur HERLANT.

Sont proposés pour être membres titulaires :

MM. DELUCHAT, préparateur à l'Ecole Normale Supérieure et Edmond URION, agrégé de l'Université, Ecole normale Supérieure, présentés par MM. LESPIEAU et PRÉVOST.

MM. Antoine Pierre ROLLET, assistant à la Faculté des Sciences, 27, boulevard d'Anvers, à Strasbourg et Emile Edouard RINCK, assistant à la Faculté des Sciences, 27, rue Thiergarten, à Strasbourg, présentés par MM. MULLER et HACKSPILL.

Le LABORATOIRE de recherches à la Société française DUCO, 67, boulevard Haussmann, à Paris, présenté par Mme RAMART et M. SAVARD.

M. Otto KYAS, Directeur de l'Institut agronomique de Brno (Tchécoslovaquie), présenté par MM. FOURNEAU et MARQUIS.

M. MORISEAUX, ingénieur-chimiste, 28, rue Serpente, Paris, présenté par MM. DELÉPINE et FOURNEAU.

M. Robert VIRION, ingénieur-chimiste, 32, rue des Entrepreneurs, Paris (XVe), présenté par MM. G. MIGNONAC et R. DELANGE.

M. Jean KROLL, licencié ès sciences, 7, rue des Remparts, à Bordeaux, présenté par MM. BOURGUEL et DUPONT.

M. Henri NEBENZAHL, Institut de Chimie biologique de la Faculté de Médecine de Strasbourg, présenté par MM. FOURNEAU et NICLOUX.

M. René POTTIER, interne en pharmacie à l'Hôpital Cochin, 27, rue du Faubourg-Saint-Jacques, Paris (XIVe), présenté par MM. GORIS et SOMMELET.

MM. Augustin BLANCO, assistant au Laboratoire de chimie du Département national d'hygiène de la République Argentine, 1467

calle Rivadavia à Buenos-Aires, présenté par MM. Louis Bouttier et Juan Favelukes.

MM. Alibert, Antoine, M. Barthel, Benoît. Callish. Chambret. Col, Crepon, Crimail, Cusset, J. Dechanet, Desbourdes, Desseigne, Doncieux, P. Garet, Mlle Ginnel, MM. De la Grange, L. Kluger, J. Magnat, M. Metziger, Moiroud, Monchiroud. Jean Muret, Otto Nievergelt, Nourot, Penche, G. Pichon, A. Rollet, Mlle Sarvona. MM. Schlager, Sibille, Simonin, Sœp, Studer, Thiry, Mlle Germaine Thomas, MM. Varagnat. Voisin, Warnery, chimistes à la Société chimique des Usines du Rhône;

présentés par MM. Grillet et C. Poulenc.

Mme Cotelle, 1, rue Pierre-Curie, présentée par Mme Demassieux et M. G. Urbain.

M. Théodore Faivret, ingénieur-chimiste à la Société des Matières colorantes de Saint-Denis, 5, route de Pierrefitte, à Saint-Denis (Seine), présenté par MM. Thesmar et Wahl.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Leçons sur la Chimie générale, de R. Dubrisay (*Editeur* : Gauthier-Villars et Cie).

L'évolution de la Métallurgie, de Léon Guillet (*Editeur* : F. Alcan).

Un pli cacheté a été déposé par MM. Pierre Bedos et Adrien Ruyer à la date du 21 janvier 1929.

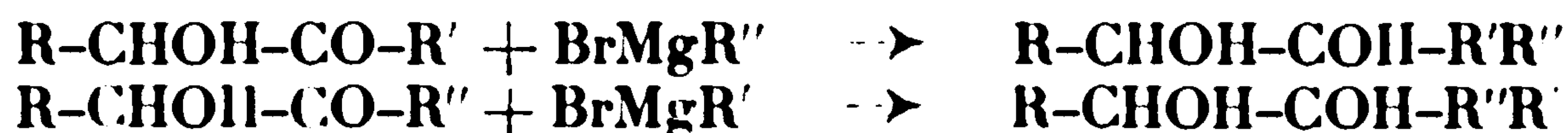
Présentation d'appareils.

M. L'abbé Palfray, au nom de M. Vigreux, présente une colonne à fractionner à rétrogradateur et une trompe à vapeur de mercure.

Sur divers alcools tertiaires stéréoisomères.

M. Tiffeneau, en son nom et au nom de Mlle Jeanne Lévy, expose les résultats qu'a fournis l'étude de diverses paires d'alcools tertiaires stéréoisomères du type $RR'\text{-}\overset{*}{C}H\text{-}\overset{*}{C}(OH)R''R'''$ possédant deux atomes de carbone asymétriques.

Des recherches antérieures ont montré que, dans le groupe des glycols trisubstitués du type RCHOH-C(OH)R'R'' dont les deux atomes de carbone de la fonction glycol sont asymétriques, on peut obtenir à volonté l'une ou l'autre des deux formes stéréoisomères prévues pour chaque glycol, à condition de faire varier l'ordre d'introduction des radicaux R' et R'' dans les réactions génératrices de ces glycols :



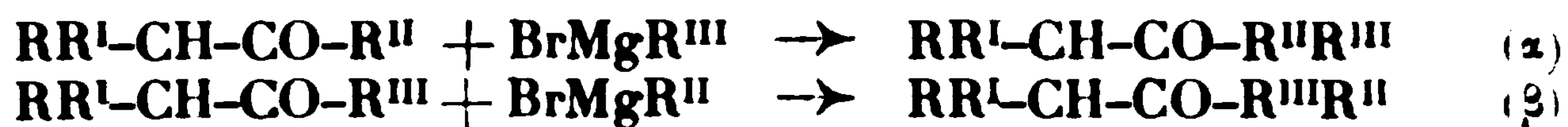
$$R\text{-}CHOH\text{-}CO\text{-}R' + BrMgR'' \longrightarrow R\text{-}CHOH\text{-}COH\text{-}R'R''$$
$$R\text{-}CHOH\text{-}CO\text{-}R'' + BrMgR' \longrightarrow R\text{-}CHOH\text{-}COH\text{-}R''R'$$

On pouvait se demander si, dans ces réactions, l'influence nécessaire qu'exerce dans la cétone-alcool initiale le carbone asymétrique

de la fonction alcool est à elle seule suffisante, et si la fonction alcool n'intervient pas, elle aussi, pour orienter la réaction dans un sens unique.

L'étude de l'action des organomagnésiens sur les cétones du type RR′-CH-CO-R″ a montré que l'on peut également, dans ce cas, obtenir à volonté les deux alcools tertiaires stéréoisomères prévus par la théorie. Toutefois, il importe de choisir les exemples favorables, car dans bien des cas on obtient des alcools liquides dont l'isomérie ne peut pas être prouvée directement ; dans d'autres cas, l'un des isomères est liquide, tandis que l'autre est cristallisé mais constitue l'unique produit de la réaction. Enfin dans des cas plus rares, les deux isomères sont cristallisés et nettement différents.

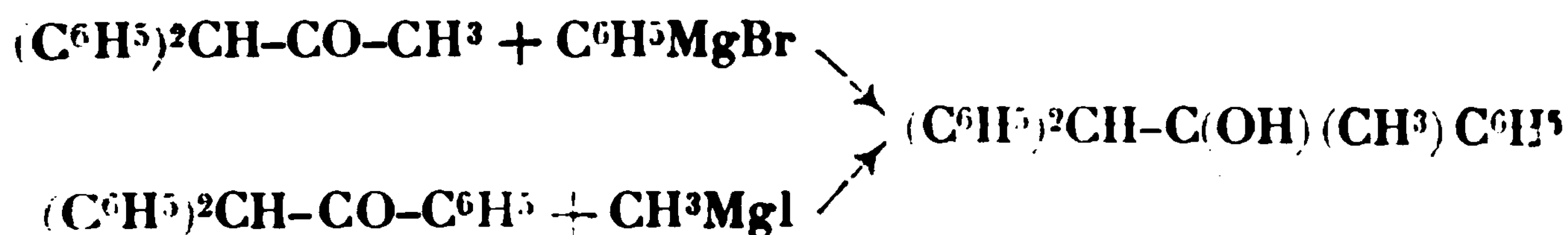
Les réactions peuvent être formulées comme suit en désignant par la lettre α l'isomère dans lequel le radical introduit le premier est celui dont le poids moléculaire est le plus faible c'est-à-dire $R^{II} < R^{III}$ dans les deux formules ci-après :



Les quelques exemples suivants ont été choisis dans les séries pour lesquelles les deux isomères sont cristallisés ou tout au moins l'un d'eux :

1°. — *Triphényl-1.2.3-butanol-2*...	α F. 88-89°	β Liquide
2°. — *Triphényl-1.2.3-pentanol-2*..	α F. 96-97°	β F. 111-112°
3°. — *Diphényl-2.3-nonanol-2*......	α Liquide	β F. 92°

Comme expérience de contrôle on a montré que le triphényl-1.2.2-propanol-2 obtenu par les deux réactions suivantes :



est un corps unique bien cristallisé et fusible à 85-86°.

Des recherches sont en cours pour vérifier si l'influence disymétrique exercée par le carbone asymétrique sur la réactivité du carbonyle voisin se manifeste encore lorsque ce carbonyle se trouve séparé du carbone qui l'influence par un ou plusieurs atomes de carbone non asymétriques.

SÉANCE DU VENDREDI 8 FÉVRIER 1929.

Présidence de M. Delépine, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. Deluchat, Edmond Urion, Antoine-Pierre Rollet, Emile-Edouard Rinck, Otto Kyas, Moriseaux, Robert Vivion, Jean Kroll, Henri Nebenzahl, René Pottier, Augustin Blanco, Alibert, Antoine, Bartel, Benoit, Caflisch, Chambret, Col, Crepon, Crimail, Cusset, J. Dechanet, Desbourdes, Desseignb, Doncieux, P. Garet, de la Grange. L. Kluger, J. Magnat, M. Meitziger, Moiroud, Montchirond, Jean Muret, Otto Nievergelt, Nourot, Penche, G. Pichon, A. Rollet, Schlager, Sibille, Simonin, Sœp, Studer, Thiry, Varagnat, Voisin, Warnery; Mlles Ginnel, Sarvonat, Germaine Thomas; le Laroratoire de recherches de la Société Duco.

Est présenté pour être membre titulaire :

M. Maurice Pichon, pharmacien interne des hôpitaux, licencié ès sciences physiques, 74, rue Denfert-Rochereau, Paris 14e, présenté par MM. Delépine et Charonnat.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Matière, électricité, radiations, de Marcel Boll (*Editeur* : Delagrave).

Conferenze e discorsi scientifici, de Emanuele Paternó.

Textilchemische Erfindungen, du Dr Adolf Lehne.

Catalytic process in applied chemistry, de Hildtich.

On kakishibu. Constitution of Shibuol. Methylation of Shibuol, de Sbigeru, Komatsu et Naohiko Matsunami.

Biochemical Studies on Pityrol. Introduction, de Shigem Komatsu.

Biochemical Studies on Pityrol. Distillation of Rice Bran, de Shinzaburo Fujita.

Neutral Constituents of Pityrol, de Saburo Sakami.

Acidic Constituents of Pityrol, de Bunkichi Masumoto.

Basic constituents of Pityrol, de Shigekiyo Suzuki.

Biochemical Studies on Pityrol. Distillation of Palmitic acid, de Seiichi Sheryama; *distillation of oleic acid*, de Hiroshi Ogata; *distillation of sucrose*, de Yoshimori Ilidaka.

Un pli cacheté (n° 498) a été déposé à la date du 1er février 1929 par MM. Ch. Marschalk et N. Ouroussoff.

M. le Président prend la parole en ces termes :

Mes chers Collègues,

Ce n'est pas sans une certaine appréhension que je me vois aujourd'hui, de par vos suffrages, chargé du grand honneur de présider les séances de la Société chimique de France, après les brillantes présidences de mes prédécesseurs immédiats, MM. Urbain et Moureu. L'éclat d'une telle succession est lourd à maintenir.

Je vous remercie du fond du cœur de la grande confiance que vous m'avez témoignée en m'appelant à ce poste éminent et je tiens à vous dire que je ferai tous mes efforts pour soutenir les intérêts de la Science chimique dont un commun amour nous réunit ici. Mes craintes sont un peu tempérées de savoir à mes côtés notre si distingué et si dévoué Secrétaire général, mon ami de vieille date, Ernest Fourneau, et notre rédacteur en chef du *Bulletin*, mon ami M. Marquis, qui se consacrent l'un et l'autre depuis si longtemps à la prospérité de la Société Chimique de France.

Ce serait une grande satisfaction pour tous ceux qui s'intéressent à l'essor de notre Société que nos séances continuent à être actives d'une façon constante et ce n'est malheureusement pas toujours le cas. Il est regrettable que de temps à autre, — chaque fois est de trop, — la rubrique « Communications diverses » figure sur nos convocations. En vérité, notre Société se doit à elle-même d'effacer cette rubrique fâcheuse.

Je sais bien que des Sociétés collatérales, comme la Société de Chimie physique et la Société de Chimie biologique attirent des savants dont la plupart seraient autrefois venus nous entretenir de leurs recherches; mais cette déficience ne suffit pas à expliquer le vide parfois regrettable de certaines séances.

En me reportant à une bonne trentaine d'années en arrière, je me rappelle avec émotion que c'est ici même que j'ai reçu les premiers encouragements des anciens du moment et je puis affirmer que je me les remémore toujours avec reconnaissance, comme ayant été les facteurs essentiels de ma détermination de poursuivre des recherches de chimie. Enfin, il m'a toujours semblé que je retirais quelque profit de l'audition des travaux exposés aux séances de la Société.

Que les jeunes soient convaincus que la même bienveillance de notre part les attend ici. Qu'ils n'hésitent pas à venir nous confier la primeur de leurs recherches et surtout que la timidité ne les éloigne pas de notre tribune. La chimie ne se compose pas que de découvertes retentissantes, à beaucoup près; des travaux honnêtes, ordinaires en apparence, servent fréquemment de point d'appui à de plus brillants, et quel que soit le sort qui les attend, méritent toujours le respect dû à la besogne bien exécutée. Bien entendu, nous désirons tout autant que les aînés, prêchant d'exemple, continuent la tradition de nous apporter le fruit de leur expérience. Les uns et les autres ne peuvent que profiter de cet enseignement mutuel que crée à la Société Chimique l'interprétation des faits et des idées venus des laboratoires les plus diversifiés.

Certes, nous n'avons plus à nos séances ces hommes fougueux, comme il y en avait encore il y a une vingtaine d'années, dont l'affection pour des théories très personnelles et périmées, dont l'aversion pour les théories nouvelles, provoquaient souvent un sursaut d'une partie de l'auditoire et une réaction inévitable qui animaient les discussions. Nos théories sont presque trop bien faites, elles conduisent à des résultats trop prévus qui n'excitent pas la curiosité; mais il reste toujours un côté pratique qu'il est profitable d'écouter.

Cependant, si on va au fond des choses, on s'aperçoit que cette perfection n'est qu'une apparence et que, souvent, il y a plus de conventions que de convictions. C'est pourquoi nous pensons inaugurer cette année quelques séances pour discuter quelques théories que l'on croyait bien assises et aussi pour faire participer tous nos sociétaires à une connaissance plus générale des fondements de la Chimie. N'en dût-il résulter aucun profit pratique immédiat, nous récolterons la satisfaction d'esprit d'avoir voulu mieux pénétrer le vrai, ce qui est le but même de la Science.

Sur quelques complexes ammonio-pyridinés de l'iridium-III.

M. Delépine, au nom de M. Pineau et au sien, expose un travail relatif à l'action de l'ammoniaque sur les irido-pyridino et irido-dipyrido-chlorures.

Il en développe un autre personnel relatif à la préparation de dérivés chloro-pyridinés du rhodium et examine leur stabilité vis-à-vis de l'ammoniaque. Celle-ci qui laissait intacts les composés iridiés transforme invariablement les composés rhodiés en chlorure de rhodium chloro-pentammines.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 18 JANVIER 1929.

Présidence de M. Gault, *président.*

Sur la condensation de la méthyléthylcétone.

M. Colonge expose ce qui suit :

La constitution des cétones éthyléniques obtenues par condensation des méthylcétones n'est pas établie avec certitude : en ce qui concerne la cétone éthylénique dérivée de la méthyléthylcétone, les renseignements sont variés et souvent contradictoires. MM. Ekeley et Warren-Howe (*Am. chem. Soc.*, 1925, t. **45**, p. 1917) prétendent avoir obtenu la méthyl-3-hepténone-3.5 par l'emploi de divers agents de condensation (acide chlorhydrique, acide sulfurique, éthylate de sodium) tandis que M. Ghiorghia (*Bull. Acad. Roum.*, 1922-1923, t. **68**, p. 5-6) admet, sans preuve, que par condensation à l'aide de l'acide chlorydrique la méthyléthylcétone conduit à une cétone en $-CO-CH^3$.

Sur les conseils de M. Grignard, M. Colonge a repris l'étude de la condensation des méthylcétones et a montré que la méthyléthylcétone conduit, par l'emploi d'agents de condensation alcalins, à la méthyl-3-hepténone-3.5 ou au cétol, la méthyl-3-heptanolone-3.5 tandis que l'acide chlorhydrique fournit la diméthyl-3.4-hexénone-3.5 en passant par l'intermédiaire de la diméthyl-3.4-chloro-3-hexanone-5.

La méthyl-3-hepténone-3.5 donne une semicarbazone fondant à 116° et une semicarbazide-semicarbazone fondant vers 285°; par hydrogénation elle conduit à la méthyl-3-heptanone-5 déjà décrite par Bodroux et Tabourg (*Bull.*, 1909, t. **5**, p. 950) dont la semicarbazone fond à 101°, puis au méthyl-3-heptanol-5 dont l'allophanate fond à 150°.

La diméthyl-3.4-chloro-3-hexanone-5 bout à 108-110° sous 55 mm., $d_4^{20} = 0{,}988$; $n_D^{20} = 1{,}1481$.

La diméthyl-3.4-hexénone-3.5 fournit deux semicarbazones, l'une fond à 182°, l'autre à 142°; par hydrogénation elle conduit à la diméthyl-3.4-hexanone-5 dont la semicarbazone fond à 119°, puis au diméthyl-3.4-hexanol-5 dont l'allophanate fond à 182°.

Les constitutions des cétones éthyléniques et saturées précédentes ont été démontrées par oxydations hypochloreuses, permanganiques et chromiques, ainsi que par synthèse pour les cétones saturées.

MM. Locquin et Cerchez décrivent quelques nouveaux dérivés de l'*acide hydantoïne-3-acétique* obtenu lui-même ainsi qu'il a été mentionné précédemment (*cf. Bull.*, 1928, t. **43**, p. 716 et 932).

Sous l'action de $SOCl^2$ cet acide est transformé en un *chlorure* capable de réagir normalement sur NH^3 et sur les composés basiques.

Avec NH^3 il donne l'*hydantoïne-3-acétamide* $C^3H^3O^2N^2$ fondant à 225-226°; avec l'aniline une anilide fondt à 215°; avec l'aminomalonate d'éthyle un composé fondt à 172-173°; avec le glycocollate d'éthyle un corps fondt à 168°; avec la méthyl-3-isopropyl-5-pyrazoline un dérivé fondt à 185° et avec l'urée un mono-uréide fondant à 253°.

Au contact de l'alcool, le chlorure d'hydantoïne-3-acétyle fournit l'hydantoïne-3-acétate d'éthyle, déjà connu, qu'on obtient encore en chauffant pendant quelques heures le carbamido-diacétate d'éthyle fondt à 146° $CO=(NH-CH^2-COOC^2H^5)^2$ avec l'alcool absolu saturé de gaz chlorhydrique.

Cette communication vient de faire l'objet d'une note à l'Académie des Sciences.

M Locquin signale en outre que M. Cerchez et lui avaient effectué un ensemble d'expériences montrant indubitablement que le soi-disant *β-carbäthoxyglycylglycinester* fondt à 146° de E. Fischer (*Bull.*, 1903, t. **36**, p. 2094) n'est pas autre chose que le carbamidodiacétate d'éthyle.

Au moment de publier ces résultats ils ont eu connaissance d'un récent travail de Wessely et Komm (*Zeitsch. f. physiol. Ch.*, 1928, t. **174**, p. 306) établissant la même identité.

MM. Locquin et Cerchez confirment donc de la façon la plus absolue les conclusions de ces derniers auteurs et poursuivent leurs recherches.

MM. L. Meunier et R. Guyot partent de ce principe, que les propriétés hydrophiles des fibres cellulosiques naturelles ou artificielles sont conditionnées par le nombre d'oxhydriles libres suscep-

tibles d'être atteints par les molécules d'eau sur lesquelles s'exerce le caractère fortement polaire des (OH) alcooliques.

Ils ont étudié les variations des propriétés hydrophiles de la viscose lorsque l'on transforme les (OH) alcooliques, par paires, en groupements $-O-CH^2-O-$ par le formol (sthénosage). Après avoir établi le mécanisme et les lois qui règlent les conditions d'application du formol, ils ont étudié les propriétés hydrophiles des viscoses à degré de sthénosage croissant d'après les variations de leur eau de gonllement dans l'eau pure et les variations d'eau d'hygrométric dans des atmosphères d'état hygrométrique connu.

Ils ont mis en évidence les répercussions que le sthénosage déterminait :

1° Sur la résistance à la traction et l'allongement à la rupture de la viscose mouillée ;

2° Sur l'affinité pour les colorants substantifs ;
3° Sur le taux de charge à l'étain ou par engallage;
4° Sur la résistance aux alcalis.

Ils ont enfin montré que l'action du formol est profonde et non superficielle et qu'elle renforçait les liaisons des différentes chaînes de résidus glucosiques constituant le cristallite de cellulose.

Le Bureau pour l'année 1929 est ainsi constitué :

Président :	MM.	Florence.
Vice-présidents :		Sisley et Seyewetz.
Secrétaire :		Dœuvre.
Trésorier :		Roman.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 22. — La cinétique de coagulation des colloïdes de deuxième ordre; par K. JABLCZYNSKI et Mlle H. JASZCZOLT.

(2.1.1929.)

Dans le travail précédent sur la cinétique de coagulation des colloïdes de premier ordre, spécialement sur $Fe(OH)^3$ (1) on a prouvé que dans le cas où l'angle final α_∞ est plus petit que 90° il faut appliquer l'équation :

(1) *Bull.* (4), 1928, t. 43, p. 95.

$$\lg \frac{\lg \operatorname{tg} \alpha_\infty - \lg \operatorname{tg} \alpha_0}{\lg \operatorname{tg} \alpha_x - \lg \operatorname{tg} \alpha} = K_1 t \qquad (1)$$

qui, dans le cas seulement où $\alpha_x = 90°$ se transforme en une équation limite plus simple :

$$\lg \operatorname{tg} \alpha - \lg \operatorname{tg} \alpha_0 \quad K t \qquad (2)$$

Dans le présent travail nous avons appliqué les mêmes équations à la coagulation des colloïdes du deuxième ordre (2), comme AgCl, AgBr sans ou avec gomme arabique.

Méthode de mesures. — On déterminait l'angle de l'opacité α au spectrophotomètre de König-Martens. On prenait toujours les *mêmes* solutions et on les mélangeait dans de *mêmes* proportions. On changeait seulement la largeur de la cuve d'absorption et on arrivait de cette manière aux différents angles finaux; les largeurs des cuves consécutives étaient de 50, 30, 15, 10 et 5 mm. Dans une solution de chlorure on bromure de potassium avec ou sans gomme arabique on versait de l'azotate d'argent en agitant continuellement; la quantité du chlorure ou du bromure était en grand excès; en agitant toujours avec une vitesse de 400-600 tours à la minute et après avoir attendu la fin de la période d'incubation, on lisait l'angle α tous les quelques minutes; on prenait l'une de ces mesures comme initiale. L'angle limite n'était déterminé que le lendemain.

Tableau I. — Mesures sur AgBr saus gomme arabique. On prenait : 20 cc. d'une solution 0,030 norm. de KBr + 20 cc. d'une solution 0,006 norm. de $AgNO^3$.

Mesure 1. — L'épaisseur de la couche du colloïde : 50 mm.			*Mesure 2.* — L'épaisseur de la couche du colloïde : 30 mm.		
t min.	$\alpha°$	K · 10³	t min.	$\alpha°$	K · 10³
0	50,2	»	0	46,5	»
2	55,5	(41,8)	2	50,0	(26,7)
4	61,5	46,5	4	54,1	29,4
8	66,7	47,8	6	58,2	30,8
10	71,0	48,0	8	61,6	30,7
12	74,8	48,7	10	64,8	30,5
14	77,6	48,2	12	67,9	30,7
16	79,9	47,9	14	70,4	30,4
18	81,7	47,3	16	72,6	30,1
x	env. 90°	»	x	88,2	»

(2) *Bull.* (4), t. **33**, p. 1393.

Mesure 3. — L'épaisseur de la couche du colloïde : 15 mm.

t min.	α°	K × 10³	K_1 × 10³
0	45,0	»	»
2	47,2	16,7	5,75
4	49,3	16,4	5,70
6	51,4	16,3	5,75
8	53,4	16,1	5,75
10	55,2	15,8	5,72
12	57,0	15,6	5,73
16	60,2	15,1	5,70
20	63,5	15,1	5,85
24	66,0	14,6	5,80
29	68,6	14,0	5,73
34	71,1	13,7	5,77
39	73,3	13,4	5,84
∞	87,0	»	»

Mesure 4. — L'épaisseur de la couche du colloïde : 10 mm.

t min.	α°	K × 10³	K_1 × 10³
0	43,7	»	»
4	46,1	9,10	3,55
8	48,7	9,49	3,74
12	51,2	9,54	3,83
16	53,6	9,51	3,87
20	56,0	9,54	3,96
24	57,9	9,25	3,91
34	62,3	8,81	3,85
44	66,1	8,48	3,90
54	69,5	8,28	3,99
64	71,9	7,90	3,96
∞	85,7	»	»

Mesure 5. — L'épaisseur de la couche du colloïde : 5 mm.

t min.	α°	K × 10³	K_1 × 10³
0	42,9	»	»
2	43,7	6,08	4,65
6	45,1	5,56	4,33
10	46,7	5,76	4,60
16	49,1	5,89	4,87
22	50,8	5,47	4,65
29	52,7	5,17	4,53
39	55,0	4,79	4,38
54	58,0	4,37	4,26
74	61,2	3,94	4,16
114	66,1	3,38	4,23
174	71,0	2,84	4,88
∞	74,0	»	»

La gomme arabique employée était la plus pure, blanche; sa solution fut filtrée très soigneusement. Toutes les autres conditions ont été gardées les mêmes que dans le travail précédent.

Les mesures. — Dans la première rubrique des mesures 1-9 sont indiquées les périodes de temps t en minutes ; dans la deuxième, les angles α ; dans la troisième, le coefficient K, calculé d'après l'équation (2) ; dans la quatrième, le coefficient K_1, calculé d'après l'équation (1). Le tableau I contient les mesures effectuées avec AgBr sans gomme arabique. On y constate une excellente constance de K pour l'épaisseur de la couche égale à 50 et 30 mm. (nos 1 et 2) ; les angles limites α_∞ sont ou bien égales, ou bien s'approchent de 90°. Déjà dans la mesure (3), à l'épaisseur de la couche de 15 mm. et plus encore dans (4), à l'épaisseur de 10 mm. et spécialement dans la mesure (5), à l'épaisseur de 5 mm., le coefficient K subit des abaissements d'autant plus grands que l'angle α_∞ est plus éloigné de 90°. Dans ces cas l'application de l'équation (1) conduit à une constance parfaite de K_1.

Il en est de même en présence du colloïde stabilisant. Nous remarquons dans le tableau II pour le AgCl en présence de la

Tableau II. — Mesures sur AgCl en présence de la gomme arabique. On prenait : 10 cc. d'une solution 0,040 norm. de KCl + 10 cc. de 2 0/0 gomme arabique + 20 cc. d'une solution 0,005 norm. d'$AgNO^3$.

Mesure 6. — L'épaisseur de la couche du colloïde : 50 mm.			*Mesure 7.* — L'épaisseur de la couche du colloïde : 5 mm.			
t min.	α	$K \times 10^3$	t min.	$\alpha°$	$K \times 10^3$	$K_1 \times 10^3$
0	54,9	»	0	42,0	»	»
2	57,4	20,5	10	43,6	2,4	1,16
4	60,1	21,8	20	44,3	2,3	1,01
6	62,6	22,0	35	47,0	2,2	1,16
8	64,8	21,8	45	48,2	2,1	1,20
10	67,0	21,9	55	49,3	2,0	1,25
12	68,9	21,7	75	51,3	1,9	1,40
14	70,7	21,6	95	52,7	1,7	1,35
16	71,5	20,2	115	53,9	1,6	1,36
18	73,2	20,4	145	54,9	1,2	1,10
∞	88,0	»	∞	59,0	»	»

gomme arabique une constance de K pour l'épaisseur de 50 mm. et $\alpha_\infty = 88°,0$; par contre pour une couche de 5 mm. et $\alpha_\infty = 59°,0$ l'abaissement de K est bien visible, tandis que K_1 donne une constance satisfaisante.

Il faut souligner les difficultés qui accompagnent la détermination de l'angle limite α_∞ ; ceci demande quelquefois une quinzaine d'heures d'agitation incessante : à la suite de quoi certaines erreurs peuvent apparaître à cause d'un dépôt de précipité sur les parois

du récipient ou à la suite d'une décomposition de la gomme arabique. En conséquence dans les mesures de la cinétique de coagulation des colloïdes il est préférable d'employer soit des solutions plus concentrées, soit des cuves d'absorption plus éparses pour arriver à un rapprochement de l'angle final aussi près que possible de 90°.

(Varsovie, Université, Institut de Chimie inorganique.)

N° 23. — L'influence de l'agitation sur la vitesse de coagulation des colloïdes; par K. JABLCZYNSKI et Mlle G. SZAMES.

(2.1.1929.)

Le fait est connu dans la chimie des colloïdes que l'agitation accélère la coagulation, mais il y a bien peu de mesures effectuées sur ce problème. K. Jablczynski étudie l'influence de l'agitation sur la vitesse de coagulation de $Fe(OH)^3$ et d'AgCl (1); il ne constata pourtant pas d'influence, du moins dans les premières périodes de coagulation. H. Freundlich et S. K. Basu publièrent ensuite un article sur le même problème; il en résulterait que l'agitation accélère la coagulation de As^2S^3 et CuO et ralentit celle de Au et Fe^2O^3.

Ces résultats opposés nous ont décidé à reprendre la question de nouveau avec le Fe^2O^3 d'abord.

Mode opératoire. — On a opéré avec le spectrophotomètre de König-Martens. La solution à coaguler a été prise toujours *la même;* on la versait dans les deux compartiments d'une cuve d'absorption; dans chaque compartiment se trouvait un agitateur en verre, en forme de spirale. On posait la cuve juste devant le spectrophotomètre de manière que chaque compartiment se trouve devant une des fentes. Si les deux liquides se troublaient avec la même vitesse, l'angle α n'en aurait pas changé, tout au plus, le champ de vision s'assombrirait. Dans le cas où la coagulation avance avec des vitesses différentes, l'angle α augmente ou décroît en rapport à la différence de cette vitesse dans les deux compartiments. Le spectrophotomètre est construit de la sorte que l'*accroissement* de l'angle α signifie une coagulation plus rapide dans le compartiment de *gauche*, et le *décroissement* dans celui de *droite*. L'agitateur du compartiment de droite avait une vitesse de rotation constante et à 180 tours par minute; pour celui du compartiment de gauche cette vitesse variait de 720 à 2000 tours par minute.

On préparait une solution colloïdale de Fe^2O^3 comme précédemment à partir de « Ferrum oxydatum dialicatum » en le précipitant à l'aide d'ammoniaque diluée d'une partie de la solution, en lavant

(1) JABLCZYNSKI, « Coagulation lente des colloïdes de premier ordre », *Bull.* (4), 1924, t. 35, p. 1277; et « La vitesse de coagulation des colloïdes de deuxième ordre », *Bull.* (4), 1924, t. 35, p. 1286.

(2) *Zeit. phys. Ch.*, 1925, t. 115, p. 203.

le précipité et en le dissolvant dans le reste de la solution primitive. On obtenait ainsi la solution « A ». En soumettant une partie de cette solution à la dialyse pour en éliminer l'excès des ions Cl', on obtenait la solution « B ». On a employé « A » ainsi que « B » 6 mois seulement après la préparation, afin d'avoir dépassé le temps du « vieillissement » du colloïde. L'analyse de ces solutions a donné *par litre :*

A. — Non dialysée : 3^{gr},25 Fe et 0^{gr},497 Cl, c'est-à-dire :
Fe : Cl = 1 : 0.22

B. — Dialysée : 3^{gr},87 Fe et 0^{gr},188 Cl, c'est-à-dire Fe : Cl = 1 : 0.07.

On effectuait les mesures en versant dans un bécher sec une quantité mesurée de la solution colloïdale; à un moment pris comme $t = 0$, on versait une quantité mesurée de la solution de KCl d'une capsule paraffinée, versait le tout instantanément dans les deux compartiments de la cuve d'absorption; on mettait en mouvement les agitateurs et on notait l'angle initial, et puis à certaines périodes de temps les angles α jusqu'à l'assombrissement fort du champ.

La lumière employée était rouge; la largeur des fentes — 1 mm. La température de la chambre 18° environ.

Résultats des mesures. — On a effectué d'abord les trois mesures n°s 1, 2 et 3 avec la solution de Fe^2O^3 « B » dialysée. Dans le compartiment de droite la vitesse de rotation de l'agitateur était maintenue constante et égale à 180 tours par minute, celle de l'agitateur

Mesure 1. — 15 cc. de solution dialysée « B » + 30 cc. de KCl 0,350 norm.

Nombre des tours de l'agitateur :

Celui de droite..... 180
Celui de gauche.... 720

t min.	$\alpha°$
0	39,0
1	39,7
2	40,1
3	40,1
4	38,9
5	35,5
6	31,9
7	29,2

Mesure 2. — Composition du liquide comme dans 1.

Nombre des tours de l'agitateur :

Celui de droite.... 180
Celui de gauche... 1300

t min.	$\alpha°$
0	39,1
1	39,6
2	40,8
3	37,9
4	35,1
5	31,2
6	28,5
7	25,9

Mesure 3. — Composition du liquide comme dans 1.

Nombre des tours de l'agitateur :

Celui de droite.,............................ 180
Celui de gauche............................ 2000

t min.	$\alpha°$
0	38,1
1	38,9
2	38,1
3	36,0
4	31,8
5	26,9
6	22,9
7	18,1

du compartiment de gauche variait de 730, 1300 et 2000 tours par minute.

Pendant les premiers moments après le mélange des solutions les angles α augmentent et ensuite diminuent; ceci signifie *qu'aux premiers instants l'agitation accélère la coagulation et qu'ensuite elle la diminue*. Ceci semble tout naturel, au commencement, lorsque les grains sont encore petits, l'agitation facilite leurs chocs et accélère la vitesse de coagulation; par suite d'agglomération des particules se forment des complexes plus gros qui, à cause de la convection du liquide, se dispersent de nouveau. Plus l'agitation est intense, d'autant *plus fortement* diminue l'angle α. En effet, dans la mesure n° 1 l'angle α est égal à 29°,2 après 7 minutes, pour une vitesse d'agitation de 720 tours par minute; dans le n° 2 $\alpha = 25°,9$ pour une vitesse de 1300 tours et dans le n° 3 $\alpha = 18°,1$ pour une vitesse de 2000 tours.

Les angles α, en donnant les différences de deux opacités, présentent des résultantes des cinétiques dans les deux compartiments. La formule mathématique, applicable pour une coagulation simple, ne peut pas y être appliquée.

Nous avons obtenu des résultats semblables avec une solution plus diluée de « B ». Nous les présentons dans les 4, 5 et 6. Seulement, les différences sont ici moins marquées; les angles α sont après 30 minutes dans le n° 4, de 24°,5 (720 tours); n° 5, 22°,5 (1300 tours) et n° 6, 20°,1 (2000 tours). L'accroissement initial de l'angle α est plus petit (environ 1°) que dans les mesures précédentes (env. 1°,7). On pourrait en conclure qu'à mesure que la *dilution du colloïde augmente*, c'est-à-dire que ses particules deviennent plus éloignées, l'*influence de l'agitation diminue*.

Mesure 4. — 10 cc. de solution dialysée « B » + 20 cc. d'eau + 20 cc. de KCl 0,450 norm.

Nombre des tours de l'agitateur :

Celui de droite..... 180
Celui de gauche.... 720

t min.	α°
0	38,2
2	38,8
4	39,1
6	38,5
8	38,1
10	37,1
14	35,7
18	32,1
22	29,8
26	26,5
30	24,5

Mesure 5. — Composition du liquide comme dans 4.

Nombre des tours de l'agitateur :

Celui de droite.... 180
Celui de gauche... 1200

t min.	α°
0	37,8
2	38,1
4	38,5
6	38,5
8	37,2
10	36,2
14	33,9
18	29,8
22	26,5
26	24,3
30	22,5

Mesure 6. — Composition du liquide comme dans 4.

Nombre des tours de l'agitateur :

Celui de droite..... 180
Celui de gauche.... 2000

t min.	α°
0	37,6
2	38,8
4	38,6
6	38,3
8	37,8
10	36,9
14	33,2
18	29,2
22	25,0
26	22,6
30	20,1

Mesure 7. 25 cc. de solution non dialysée de Fe_2O_3 « A » + 40 cc. de KCl 0,450 norm.

Nombre des tours de l'agitateur :

Celui de droite..... 180
Celui de gauche.... 1300

t min.	α°
0	37,2
1	36,4
2	33,3
3	29,4
4	27,2
6	23,9
8	21,9
10	20,1
15	17,6
20	17,0

Enfin l'expérience 7, effectuée avec le colloïde non dialysé « A » conduit, elle aussi, à la conclusion, que l'agitation ralentit la vitesse de coagulation; seulement on n'y remarque pas d'augmentation initiale de l'angle α, sans doute à cause de la durée très courte de cette période. en comparaison avec la période de n° 1. Mettons sur l'axe des ordonnées lgtgα, et sur l'axe des abscisses les temps t qui leur correspondent, nous obtiendrons la même figure de la courbe — S retourné — que donnent les mesures précédentes. En principe, il n'y a donc pas de différence entre une solution colloïdale dialysée et non dialysée de Fe^2O^3.

(Varsovie, Université, Institut de chimie inorganique.)

N° 24. — La décomposition autocatalytique de l'acide hyposulfureux. II; par K. JABLCZYNSKI et S. FRENKENBERG.

(2.1.1929.)

Dans le mémoire précédent (1) on a constaté que la décomposition de l'acide hyposulfureux est un processus autocatalytique, et que les grains de soufre formés accélèrent cette réaction. On a formulé ce processus sous forme de l'équation :

$$K = \frac{1}{(1+d)t} \lg \frac{x+d}{d(1-x)} \qquad (1)$$

où x exprime les degrés relatifs de l'opacité pour le temps t, si l'opacité finale est égale à 1, soit :

$$x + \frac{\lg \operatorname{tg} \alpha_\infty - \lg \operatorname{tg} \alpha}{\lg \operatorname{tg} \alpha_\infty - \lg \operatorname{tg} \alpha_0} \qquad (2)$$

α_0, α et α_∞ sont des angles de rotation du nicol au spectrophotomètre, respectivement au moment initial, après un temps t et après la décomposition complète de l'acide hyposulfureux.

La valeur d dans l'équation (1) est constante et égale à :

$$d = \frac{k_1}{ak_2} = \frac{k_1}{K} \qquad (3)$$

k_1 et k_2 expriment des coefficients de la vitesse de réaction spontanée et catalytique; le nombre a a une valeur fractionnaire, correspondant à la quantité de grains de soufre.

Dans le mémoire présent nous avons étudié l'influence des germes de soufre, de « sulfidale » et de mastic sur la vitesse du processus. On a effectué les mesures en appliquant le même mode opératoire que dans le travail cité; toutefois on opérait toujours dans un milieu contenant de la gomme arabique.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1926 (4), t. 39, p. 409.

Solutions. — On a fait bouillir pendant une demi-heure une solution décimoléculaire de $Na^2S^2O^3$ pour détruire les germes du soufre; après l'avoir filtré on en déterminait le titre. La gomme arabique était blanche; sa solution a été soigneusement filtrée.

Mesures. — On a effectué une série de mesures, présentées dans les n°s 1-8. La première rubrique contient le nombre de minutes t, qui ont passé depuis le mélange des liqueurs; la deuxième, les angles α; la troisième, les degrés relatifs x de l'opacité, calculés d'après (2); enfin la quatrième, le coefficient K d'après (1). Nous joignons aussi à chaque mesure le temps de demi-parcours F, durant lequel le degré relatif de l'opacité arrive à la moitié $x = 0,5$.

L'influence du temps sur la solution de $Na^2S^2O^3$. — La solution d'hyposulfite de soude change avec le temps à cause de la décomposition par l'acide carbonique. Afin de nous assurer si et à quel degré ce changement influence la vitesse du processus, nous avons effectué les trois mesures n°s 1, 2 et 6 espacées respectivement de 7 et 1 jour avec les mêmes solutions. Nous présentons ces résultats dans le tableau 1.

Nous y observons qu'avec le temps les temps de demi-parcours, J diminuent, et les coefficients moyens K augmentent; on en conclut que les solutions d'hyposulfite dépassent avec le temps une

Mesure 1. — Le 12 mai.
5 cc. de $0^{mol},1$ de $Na^2S^2O^3$ + 5 cc. d'une solution à 6 0/0 de gomme arab. + 5 cc. d'eau + 5 cc. de HCl norm.

t min.	$\alpha°$	x	K × 10³ $d = 0,20$
0	23,3	0	»
1	23,3	0	»
2	24,2	0,019	(12,0)
6	34,4	0,207	56,8
10	46,2	0,394	58,0
14	58,0	0,586	58,3
18	66,2	0,745	58,7
25	72,0	0,879	55,0
∞	76,2	1,000	»
			57,4

T = 12,12 min.

Mesure 2. — Le 19 mai.
Comme dans le n° 1.

t min.	α	x	K × 10³ $d = 0,14$
0	28,0	0	»
1	28,0	0	»
2	28,9	0,017	(25,1)
4	36,0	0,144	82,3
6	43,0	0,260	85,8
8	50,4	0,380	85,3
10	57,3	0,497	83,9
12	61,0	0,626	85,2
15	69,2	0,740	81,5
∞	77,8	1,000	»
			84,0

T = 10,05 min.

TABLEAU I.

N°	La différence en jours	T min.	d	$K \times 10^3$	$k_1 = K d \times 10^3$
1		12,12	0,20	57,4	11,5
2	7	10,05	0,14	84,0	11,8
3	1	9,26	0,13	91,6	11,9

décomposition lente. Pour éviter des erreurs, qui en pourraient résulter, on a effectué chaque série de mesures durant un jour.

Nous voyons dans la rubrique 6 (tableau I) la valeur du coefficient k_1 de décomposition spontanée de $H^2S^2O^3$. Nous avons calculé facilement d'après l'équation (3) : $k_1 = Kd$, sa constance a été constatée, c'était à prévoir.

Mesures avec des germes de soufre. — C'est Foussereau (2) qui a remarqué déjà que l'addition des germes de soufre accélère la décomposition de l'acide hyposulfureux. Nous avons pris comme germes un liquide trouble, resté d'une des expériences antérieures : afin d'en éliminer le chlorure de sodium et l'excès de l'acide chlorhydrique on le dialysait jusqu'à la disparition complète de la réaction acide. Le liquide présentait un colloïde typique de soufre.

Les résultats des mesures sans ce colloïde et avec lui sont présentés dans les nos 2, 3, 4 et 5 et dans le tableau II.

TABLEAU II.

N°	Solution colloïdale du soufre en cc.	T min.	ΔT	d	$K \times 10^3$	$K d \times 10^3$
2	0	10,05	»	0,14	84,0	11,8
3	1,25	8,65	1,40	0,40	54,3	21,7
4	2,5	6,80	3,25	0,80	41,1	32,9
5	5,0	4,24	5,81	10,0	6,63	66,3

Nous en concluons que :

1° Plus il y a de germes, plus la vitesse de réaction est accélérée, c'est-à-dire que les temps de demi-parcours T sont plus petits : *les germes accélèrent la décomposition*. La différence $(T - T') = \Delta T$ entre les temps de demi-parcours sans germes et avec eux est presque *proportionnelle* (1 : 2, 3 : 4,2) à la quantité de germes (1 : 2 : 4).

(2) *Ann. chim. phys.* 1888 (6), t. 15, p. 538.

2° La constance du coefficient K ne laisse point de doute dans toutes les mesures.

3° A mesure que la quantité de germes augmente, d augmente aussi et K diminue en même temps. Ce résultat s'explique d'une manière simple. Pour formuler l'équation (1) (3) on a accepté que la quantité y de germes de soufre qui se forment jusqu'au moment t est proportionnelle à la quantité x de $H^2S^2O^3$ décomposée, multipliée par le nombre fractionnaire a, car le germe ne se compose pas d'un atome de soufre mais d'un nombre assez grand; il s'en suit que :

$$y = ax \tag{5}$$

Si nous ajoutons une certaine quantité n de germes (mesurée dans la même unité que x), la quantité de germes deviendra égale à :

$$y = ax + n \tag{6}$$

Mesure 3. — Le 19 mai. Avec des germes du soufre.
5 cc. de $0^{mol},1$ de $Na^2S^2O^3$ + 5 cc. d'une solution à 6 0/0 de gomme arab. + 5 cc. de l'hydrosol à la teneur de $1^{cc},25$ de solution colloïdale du soufre + 5 cc. de HCl norm.

t min.	$\alpha°$	x	$K \times 10^3$ $d = 0,40$
0	31,0	0	»
4	41,8	0,204	50,1
8	55,7	0,459	53,4
12	66,6	0,692	56,4
16	72,0	0,839	57,4
21	74,2	0,910	53,1
31	76,2	0.986	52,2
∞	76,6	1,000	»
			54,3

T = 8,65 min.

Mesure 4. — Le 19 mai. Avec des germes du soufre.
5 cc. de $0^{mol},1$ de $Na^2S^2O^3$ + 5 cc. d'une solution à 6 0/0 de gomme arab. + 5 cc. de l'hydrosol à la teneur de $2^{cc},5$ de solution colloïdale du soufre + 5 cc. de HCl norm.

t min.	$\alpha°$	x	$K \times 10^3$ $d = 0,80$
0	35,8	0	»
4	50,8	0,298	40,4
6	57,8	0,415	41,5
8	63,5	0,575	42,1
10	67,2	0,670	41,4
12	70,0	0,752	41,4
14	71,7	0,807	40,4
19	74,7	0,911	40,4
∞	76,8	1,000	»
			41,1

T = 6,80 min.

(3) Voir l'équation (7) dans le mémoire précédent.

Introduisons cette valeur de y dans l'équation pour la vitesse de décomposition (4) et nous aurons :

$$\frac{dx}{dt} = k_1(1 - x) + k_2(ax + n)(1 - x) = K(d + x)(1 - x) \quad (7)$$

Nous arrivons à la même équation (1) par l'intégration, mais où :

$$d = \frac{k_1}{ak_2} + \frac{n}{a} \quad \text{et} \quad K = k_2 a \quad (8)$$

En conséquence, la valeur d devrait augmenter avec l'augmentation de n, ce qui a été en fait vérifié par l'expérience (tableau II).

4° Le produit Kd ne peut pas être constant, mais il augmente avec l'augmentation de n, comme il s'ensuit de (8) :

$$Kd = k_1 + nk_2 \quad (9)$$

Cette équation a été, elle aussi, vérifiée expérimentalement (voir rubrique 7, tableau II).

Mesure 5. — Le 19 mai. Avec des germes du soufre.

5 cc. de $0^{mol},1$ de $Na^2S^2O^3$ + 5 cc. d'une solution à 6 0/0 de gomme arab. + 5 cc. de solution colloïdale du soufre + 5 cc. de HCl norm.

t min.	α°	x	K × 10^3 d = 10,0	K_1 × 10^3
0	53,8	0	»	»
2	61,3	0,238	5,83	59,0
3	65,3	0,382	6,83	69,7
4	67,9	0,484	7,00	71,9
5	69,5	0,551	6,75	69,6
6	71,1	0,623	6,82	70,6
7	72,3	0,682	6,84	71,1
9	73,8	0,758	6,55	68,5
19	77,0	0,950	6,42	68,5
∞	77,8	1,000	»	»
			6,63	68,6

T = 1,24 min.

---

(4) Voir l'équation (9) dans le mémoire précédent (*loc. cit.*).

5° Acceptons que n grandit continuellement jusqu'à ∞, alors $\frac{x}{d}$ s'approche de 0 et l'équation (1) se transforme en une autre plus simple :

$$K(1+d) = K_1 = \frac{1}{t} \lg \frac{1}{1-x} \qquad (10)$$

La réaction cesse alors d'être autocatalytique et devient une simple réaction monomoléculaire ; il ne se forme plus de grains nouveaux ($a = 0$), car les atomes de soufre se déposent entièrement sur les germes additionnés en ne se combinant pas en grains nouveaux. L'équation (10) a été appliquée à la mesure (5) où $d = 10$ est assez grand déjà, et nous avons obtenu une constante tout à fait bonne du coefficient $K_1 = 68,6$ (v. rubrique 5).

L'influence d'addition de « sulfidale » et de mastic. — La question se posait, si d'autres suspensoïdes accélèrent aussi la réaction. Déjà Foussereau a constaté que le soufre cristallin, pulvérisé, accélère cette décomposition.

Pour ces études nous avons pris du « sulfidale » ; c'est une préparation médicinale du soufre extrêmement divisé. On l'a mélangé avec de l'eau dans un mortier en agate, a dilué le tout et on a filtré.

Mesure 6. — Le 20 mai. Sans germes du soufre.
5 cc. de $0^{mol},1$ de $Na^2S^2O^3$ + 5 cc. d'une solution à 6 0/0 de gomme arab. + 5 cc. d'eau + 5 cc. de HCl norm.

t min.	α°	x	K × 10³ $d = 0,13$
0	24,0	0	»
1	24,0	0	»
3	26,6	0,053	(50,8)
4	31,0	0,137	83,1
6	39,9	0,280	94,6
8	48,0	0,446	94,8
10	55,7	0,541	93,0
14	67,0	0,760	92,0
∞	76,0	1,000	»
			91,6

T = 9,3 min.

Mesure 7. — Le 20 mai. Avec le « sulfidale ».
5 cc. de $0^{mol},1$ de $Na^2S^2O^3$ + 5 cc. d'une solution à 6 0/0 de gomm. arab. + 5 cc. de suspension dans l'eau du sulfidate + 5 cc. de HCl norm.

t min.	α°	x	K × 10³ $d = 0,13$
0	36,6	0	»
1	36,6	0	»
3	42,4	0,113	(96)
4	47,9	0,226	121
6	59,0	0,463	137
8	67,0	0,658	138
10	70,2	0,750	129
12	72,0	0,807	116
∞	77,0	1,000	»
			128

T = 6,4 min.

La proportion de soufre y a été déterminée par évaporation : 0gr,12 de « sulfidale » dans 100 cc.; le diamètre moyen des grains du « sulfidaic » mesuré sous le microscope avec la « chambre lucide », a donné 1,54 μ.

On a préparé la solution colloïdale du mastic de manière suivante : on dissout 0gr,145 dans 3 cc. d'alcool et on l'a versé dans 200 cc. d'eau; après l'avoir filtré on l'a complété à 250 cc.

Mesure 8. — Le 20 mai. Avec le mastic.

5 cc. de 0mol,1 de $Na^2S^2O^3$ + 5 cc. d'une solution à 6 0/0 de gomme arab. + 5 cc. de suspension dans l'eau du mastic + 5 cc. de HCl norm.

t min.	α°	*x*	K × 10³ *d* = 0,13
0	31,2	0	»
1	31,2	0	»
3	37,3	0,116	(98)
4	42,8	0,216	118
6	54,3	0,422	128
8	64,6	0,637	134
10	69,9	0,765	130
12	72,5	0,838	123
∞	77,1	1,000	»
			127

T = 6,7 min.

On additionnait à la solution de l'hyposulfite 5 cc. de ces solutions colloïdales. Nous trouvons les résultats des mesures dans les nos 6, 7 et 8 et dans le tableau III.

TABLEAU III.

N°	Les germes	T	*d*	K × 10³	K*d* × 10³
6	Sans germes	9,3	0,13	91,6	11,9
7	Sulfidaie	6,1	0,13	128	16,6
8	Mastic	6,7	0,13	127	16,5

Conclusions. — 1° Les temps de demi-parcours T, sont de 30 0/0 plus courts pour le « sulfidale » et le mastic que sans eux. *Ces col-*

loïdes accélèrent, eux aussi, la décomposition de $H^2S^2O^3$ mais les périodes d'incubation sont plus prolongées (comme pour la mesure 6) que dans les cas de l'addition du soufre colloïdal (v. mesures 2, 3 et 4); 2° il est très intéressant, que l'influence de « sulfidale » et de mastic a été *presque égale*.

Il s'ensuit que l'influence du soufre colloïdal, éliminé pendant la réaction, diffère de celle des poudres neutres. Le premier agit comme un germe, comme une phase solide, déplaçant l'état de sursaturation du soufre atomique; les poudres neutres agissent au premier moment comme une surface quelconque *indifférente* (p. ex. la surface de verre) par leur propriété d'adsorption, et ce n'est qu'après un certain temps seulement, ayant amassé une quantité suffisante de soufre colloïdal, qu'elles deviennent catalyseurs; de là provient la période d'incubation prolongée et l'inconstance de K.

(Varsovie, Université, Institut de chimie inorganique.)

N° 25. Etudes thermochimiques dans la série des hydrocarbures acétyléniques;

par Philippe LANDRIEU † et François BAYLOCQ (*)

(29.11.1928.)

PARTIE THÉORIQUE.

L'incrément thermochimique de la liaison acétylénique a été fixé par l'important travail de Ch. Moureu et E. André (1), qui ont utilisé pour leurs déterminations la technique de Berthelot.

Le présent travail a eu pour objet d'appliquer à la détermination du même incrément les récents perfectionnements de la technique thermochimique (2) (3) et (4).

A. *Le choix de la matière*. — Nous avons eu en vue d'éviter le plus possible les influences perturbatrices, et nous nous sommes attachés à opérer, non seulement, comme nos devanciers, sur des corps très purs, mais aussi sur des molécules aussi simples que possible, c'est-à-dire sur des hydrocarbures.

L'idéal eût été, semble t-il, de prendre les premiers termes de la série normale : acétylène, allylène, etc., pour diminuer autant que possible dans les calculs l'importance relative de la chaleur de combustion qui n'intéresse pas la triple liaison, c'est-à-dire celle de la chaîne carbonée.

(*) La publication de ce mémoire a été retardée par la mort de M. Landrieu (avril 1926). Avec les notes qu'il a laissées nous avons pu, non sans difficultés, en rassembler les éléments. Ch. Moureu.

(1) Ch. Moureu et E. André, *Ann. de Chim.*, 1914, t. **1**, p. 113.

(2) Ch. Moureu, *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 557.

(3) Ph. Landrieu, *Bull. Soc. Chim.*, 1925, t. **37**, p. 1340.

(4) Ch. Moureu, Ph. Landrieu et Ch. Dufraisse, *C. R.*, 1923, t. **176** p. 1513.

Nous n'avons pas cru devoir cependant nous adresser aux premiers termes, pour les raisons théoriques et pratiques suivantes : 1° les caractères spécifiques imprimés tant aux propriétés physiques qu'aux propriétés chimiques par une fonction donnée présentent fréquemment des anomalies accentuées chez les premiers termes des séries homologues, c'est donc chez les termes plus éloignés qu'il faut rechercher les caractères vrais de la fonction; 2° désirant élever, grâce à la nouvelle technique, le degré de précision des déterminations de l'incrément thermochimique, il était essentiel de nous assurer une parfaite pureté des produits, sinon le gain de précision risquait d'être illusoire. Or, la seule purification vraiment rigoureuse est la purification par cristallisation fractionnée, qui n'est pas réalisable sans de très grandes difficultés avec les premiers termes gazeux.

Nous avons choisi l'heptine normale et l'octine normale, qui offraient tout un ensemble d'avantages. Nous pouvions, en effet, disposer de quantités importantes de matière (*), ce qui a facilité singulièrement les opérations de purification. De plus, les points d'ébullition étaient suffisamment bas pour que les rectifications successives ne causent aucune altération des produits; les points de fusion se prêtaient convenablement aux cristallisations. Enfin on connaissait très exactement la chaleur de combustion de l'un des deux hydrocarbures saturés correspondants (octane).

B. *Les produits.* — Ils ont été préparés par la réaction de Ch. Moureu et Mignonac (5) c'est-à-dire, décarboxylation par la chaleur, en présence d'une base tertiaire, de l'acide acétylène-carbonique correspondant :



$$R-C\equiv C-CO^2H = R-C\equiv CH + CO^2$$

Ce procédé est compliqué, puisque l'acide est lui-même préparé à partir de l'hydrocarbure, mais nous l'avons adopté parce que le passage par l'acide, corps facile à purifier, constituait en somme une première purification très efficace. De fait, les carbures ainsi obtenus étaient, en particulier, exempts de toute trace de matières halogénées. On les a ensuite débarrassés, par passage au sel cuivreux, des matières étrangères pouvant provenir d'une pyrogénation et surtout des isomères bisubstitués. Enfin, on a terminé par une cristallisation fractionnée à basse température, suivant la technique de Ch. Dufraisse (6). On trouvera dans le tableau I, les constantes physiques des corps ainsi préparés, et dans le tableau II, les points de fusion des 7 premiers termes de la série homologue des hydrocarbures acétyléniques à chaîne normale.

(*) Grâce à l'obligeance des Etablissements de Laire, à qui nous sommes heureux d'exprimer ici notre reconnaissance.

(5) Ch. MOUREU et MIGNONAC, *Ann. Chim. Phys.*, 1914, t. 1, p. 116.

(6) Ch. DUFRAISSE, *Ann. de Chim.*, 1922, t. 17, p. 165.

TABLEAU I.

Constantes physiques.

Produits	Points d'ébullition	Point de fusion	Indice	Densité		Réfract. mol.	
				à 0°	à 20°	calc.	trouv.
Heptine..	Eb_{763} = 99°-100°	— 81°-80° (corr.)	n^{D}_{20} = 1.4086	0,7505	0,7338	32,52	32,34
Octine...	Eb_{763} = 124°-125°	— 80°-79° (corr.)	n^{D}_{20} = 1.4172	0,7667	0,7470	37,14	37,07

NOTA. — Les points de fusion ont été déterminés avec un thermomètre à toluène contrôlé par les points de fusion du mercure (—36°,8) et de l'acroléine (—88°) (7). Les réfractions moléculaires ont été calculées suivant les données d'Eisenlohr et en adoptant pour l'incrément de la triple liaison le chiffre donné par Ch. Moureu (8).

TABLEAU II.

Comparaison des points de fusion des 7 premiers termes.

Produits	Points de fusion	Auteurs
Acétylène............	— 81°	Villard (9)
Allylène..............	110°	Lespieau et Chavanne (10)
Butine................	— 137°	Picon (11)
Pentine..............	— 95°	Picon (11)
Hexine................	— 150°	Picon (11)
Heptine..............	— 80°	Landrieu et Baylocq
Octine................	— 79°	Landrieu et Baylocq

C. *La technique des combustions.* — Nous n'avons pas pu utiliser telle quelle la technique mise au point pour les dérivés furaniques (12) : les meilleurs résultats ont été obtenus en enfermant le liquide, comme précédemment, dans des ampoules de verre scellées, mais en donnant au verre une grande épaisseur : 1 milli-

(7) Ch. MOUREU, A. BOUTARIC, Ch. DUFRAISSE, *J. Chim Phys.*, 1920, t. **18**, p. 333.
(8) Ch. MOUREU, *Ann. Chim. Phys.* (8), 1906, t. 7, p. 536.
(9) VILLARD, *C. R.*, 1895, t. **120**, p. 1262.
(10) LESPIEAU et CHAVANNE, *C. R.*, 1905, t. **140**, p. 1035.
(11) PICON, *C.R.*. 1914, t. **158**, p. 1184 ; 1914, t. **158**, p. 1346.
(12) Ph. LANDRIEU. F. BAYLOCQ, J. R. JOHNSON, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. **45**, p. 36.

mètre. Comme combustible auxiliaire on a pris soit l'huile de vaseline, soit l'acide benzoïque. Cependant, malgré tous nos efforts, nous n'avons pas pu avoir de combustions complètes, et il a fallu introduire chaque fois dans les calculs la correction correspondant au charbon résiduel.

Le changement de thermomètre nous a contraints à corriger la graduation du nouvel instrument (le précédent était un thermomètre étalon Baudin très exact). Nous croyons devoir donner quelques détails à ce sujet.

Le principe de la correction est celui qui a été indiqué par l'un de nous (13) à savoir, la comparaison au thermomètre étalon par des combustions calorimétriques. Voici l'application que nous en avons faite.

Portons en abscisses (*fig. 1*) la graduation du thermomètre et en

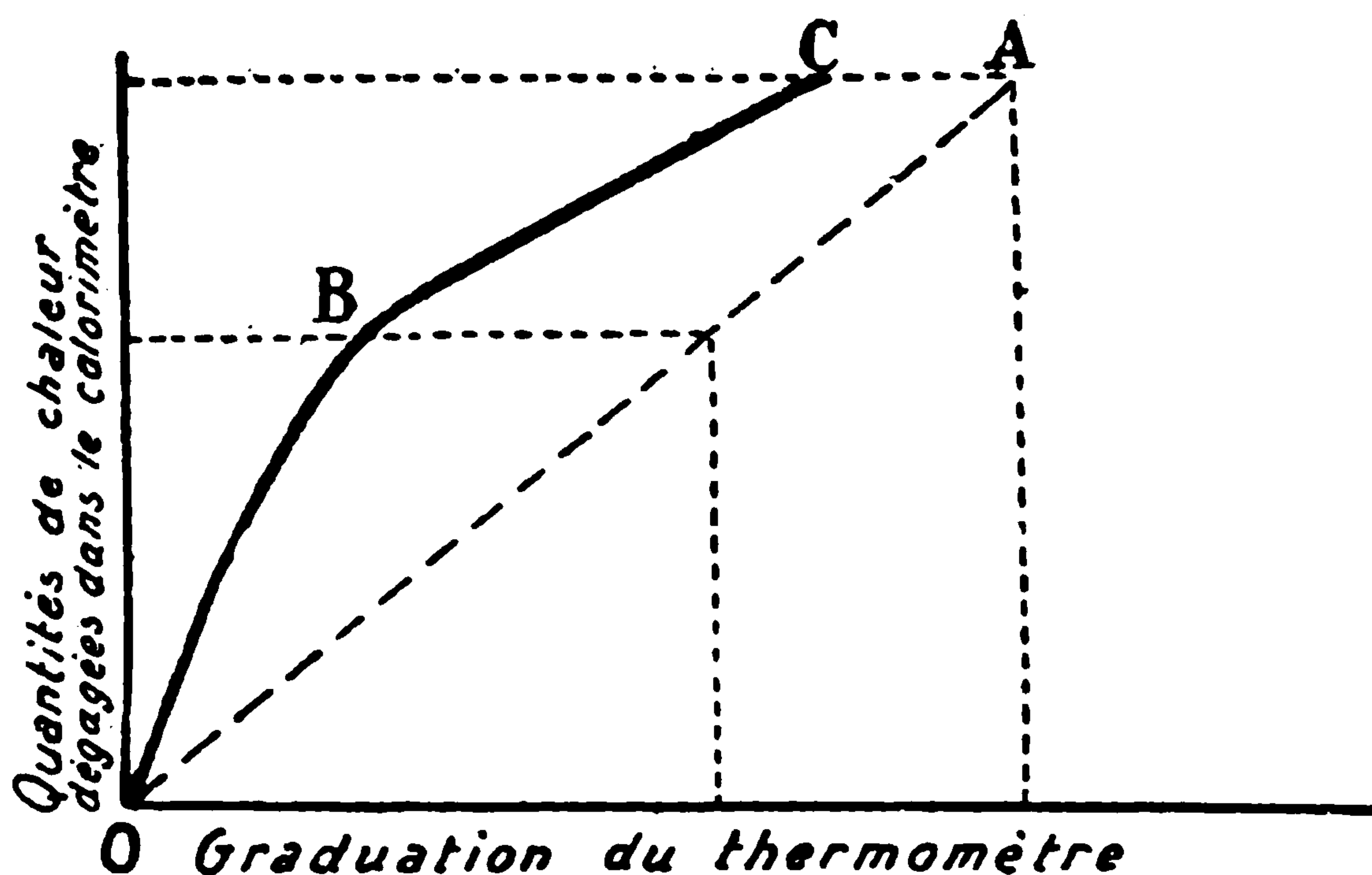


Fig. 1

ordonnées les quantités de chaleur dégagées dans un ensemble calorimétrique donné. Une série de combustions d'un corps dont on connaît la chaleur de combustion permettront d'établir par points la courbe OBC donnant les quantités de chaleur dégagées, dans l'ensemble calorimétrique, en fonction des indications du thermomètre (*). On aurait ainsi le moyen, par l'intermédiaire de cette courbe, de connaître les quantités exactes de chaleur dégagée, quel que soit le degré d'exactitude de l'instrument.

Mais il nous a paru plus commode, pour n'avoir pas à manier constamment un graphique, d'établir pour chaque thermomètre une formule de correction, qui, ainsi qu'on va le voir, est valable pour toutes les lectures. Voici le raisonnement qui permet d'établir cette formule.

(13) Ph. Landrieu, *Bull. Soc. chim.*, 1926, t. 39, p. 343.

(*) Dans le cas d'un thermomètre exactement gradué la courbe est une droite telle que O A.

a) Si l'on s'arrange, comme nous le faisons en pratique, pour avoir dans toutes les expériences la même origine O de température, les lectures se placent toutes dans un court segment BC de la courbe OBC. On voit donc que l'on n'a pas à s'occuper de l'intervalle OB, ce qui apporte une simplification appréciable, puisqu'il n'y a à faire de correction que pour l'intervalle correspondant à BC.

b) D'autre part le segment BC, ne présentant généralement pas d'ondulations bien marquées (on s'en assure d'ailleurs par des mesures appropriées), est confondu avec un segment de droite, dont l'équation est $Q = K\theta + C$ (Q est la chaleur dégagée dans le calorimètre, θ l'indication du thermomètre à corriger, K et C des constantes). Pour plus de commodité, on écrit la constante C sous la forme Kt, où t est également une constante, il vient alors :

$$Q = K(\theta + t)$$

Il suffit donc de déterminer une fois pour toutes K et t pour pouvoir calculer exactement la quantité de chaleur Q correspondant à l'élévation θ de température donnée par le thermomètre à corriger, pourvu que la température initiale soit toujours la même (*).

On calcule K et t au moyen de deux valeurs connues de Q (combustion de deux quantités différentes d'une substance dont on connaît la chaleur de combustion) soient Q_1 et Q_2, auxquelles correspondent les lectures du thermomètre θ_1 et θ_2. Il vient, tous calculs faits :

$$K = \frac{Q_1 - Q_2}{\theta_1 - \theta_2} \quad ; \qquad t = \frac{\theta_1 Q_2 - \theta_2 Q_1}{Q_1 - Q_2}$$

D. *Les résultats.* — Nous avons trouvé comme chaleur de combustion des deux produits les valeurs suivantes :

Produits	Q_v	Q_p	Q_f
Heptine-α	1092^{cal}	$1093^{cal},5$	$-19^{cal},5$
Octine-α	$1243^{cal},5$	$1245^{cal},3$	-8^{cal}

Les chiffres trouvés pour l'heptine concordent d'une manière satisfaisante avec ceux de Ch. Moureu et E. André (1) qui ont trouvé les valeurs ;

$$Q_v = 1098^{cal},8 \qquad Q_p = 1092,^{cal},4 \qquad Q_f = -18^{cal},3 \ *$$

(*) Remarque. — Si l'on compare l'expression $Q = K(\theta + t)$ à l'expression classique de la calorimétrie $Q = kT$, où k représente la capacité calorifique et T l'élévation de la température, on voit que la correction revient à remplacer la capacité calorifique exacte de k par une valeur fictive K et ajouter systématiquement aux lectures thermométriques le complément t ; K et t étant des constantes particulières à chaque termomètre.

(*) Le chiffre de la chaleur de formation donné par les auteurs a été faussé par une erreur d'impression : nous donnons ici la valeur rectifiée.

La comparaison (tableau III) entre les chaleurs de combustion de

TABLEAU III.

Incrément de saturation de la triple liaison.

Produits	Q_p	Produits	Q_p	ΔQ_p
Ethane (14).......	372^cal^,3	Acétylène (14)...	315^cal^,7	56^cal^,6
Propane (14)......	528^cal^,4	Allylène (14).....	473^cal^	55^cal^,3
Heptane (14).....	1152^cal^,3	Heptine.........	1093^cal^,5	58^cal^,8
Octane (15).......	1304^cal^	Octine....	1245^cal^,3	58^cal^,7

l'heptine et celle de l'heptane, l'hydrocarbure saturé correspondant, donne comme incrément de saturation de la triple liaison la valeur de 58^cal^,8. La même comparaison pour l'homologue supérieur donne 58^cal^,7; mais il y a lieu de noter que la chaleur de combustion de l'heptane n'a pas été déterminée avec la même précision que celle de l'octane. Remarquons que les chiffres trouvés concordent avec les déductions tirées par Ch. Moureu et E. André (1) de la chaleur d'hydruration des composés acétyléniques.

Il n'est pas sans intérêt de remarquer en plus que l'incrément d'homologie (chaleur de combustion du terme CH^2) qui ressort de nos chiffres est égal à 151^cal^,8.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Purification des corps. — On a séparé les matières étrangères (non acétyléniques) et les isomères bisubstitués en transformant l'acétylénique vrai en acétylénure cuivreux et le régénérant par le cyanure de potassium suivant l'excellente technique préconisée par Ch Moureu, Ch. Dufraisse et J. R. Johnson (16).

Le corps ne pouvait plus alors contenir comme impuretés que des carbures acétyléniques vrais, homologues ou isomères ramifiés. A la vérité, l'origine du produit devait faire considérer comme peu vraisemblable la présence de telles impuretés; cependant pour plus de sûreté on a terminé la purification par des cristallisations à basse température, suivant la technique de Ch. Dufraisse (6).

Voici à titre d'exemple ce qui a été fait pour l'heptine.

L'heptine provenant de la décomposition de l'acide heptinecarbonique a été tout d'abord rectifiée, et la portion correspondant aux constantes suivantes : Eb_{763} = 99-100°; $n_{20}^{D} = 1,4140$, a été utilisée pour la préparation du dérivé cuivreux.

(14) Tables de thermochimie de BERTHELOT.
(15) T. W. RICHARDS et H. JESSE, *Am. chem. Soc.*, 1914, t. 36, p. 248.
(16) Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et J. R. JOHNSON. *Ann. Chim. et Phys.*, 1927, t. 7, p. 35.

20 gr. d'heptine, en solution dans 30 cc. d'alcool à 96°, ont été versés peu à peu dans 600 cc. de solution concentrée de chlorure cuivreux (*). On agite vivement pour défaire les grumeaux de sel. La réaction terminée, on essore le précipité et on le lave au mortier avec de l'eau légèrement ammoniacale, de l'eau pure et enfin avec de l'alcool absolu. On sèche finalement dans le vide sulfurique.

L'heptinure se présente sous forme d'une poudre jaune serin, stable à la température ordinaire : rendement 26gr,6 d'heptinure, soit 67 0/0. Dans un ballon à distiller, relié à un réfrigérant muni d'un ballon récepteur, on met 320 gr. d'heptinure de cuivre, *en gros fragments* et 400 gr. de cyanure de potassium dissous dans 400 cc. d'eau. On chauffe pour amorcer la réaction, l'heptine commence à passer (le sel, si on l'avait préalablement broyé, aurait été entraîné mécaniquement d'une manière appréciable); on augmente le chauffage et l'on termine l'entraînement par un vif courant de vapeur d'eau. L'excès de cyanure de potassium ne nuit pas. On lave à l'eau le carbure recueilli jusqu'à ce que les eaux de lavage soient neutres. On sèche finalement sur le chlorure de calcium : rendement 175 gr., soit 92 0/0.

L'importance de la variation de l'indice, produite par cette purification, $n_{20}^{D} = 1,4086$ au lieu de 1,4140 auparavant, montre l'efficacité de l'opération. Les cristallisations ont été effectuées en employant l'air liquide comme bain réfrigérant. Plusieurs solvants, alcool, éther, ligroïne, chloroforme, ont été essayés sans succès : on a alors utilisé le corps lui-même comme solvant.

La température de l'air liquide étant beaucoup plus basse que la température de solidification du carbure, on risquait un refroidissement trop brutal, avec prise en masse, donc sans efficacité pour la purification. Le tube, de forme spéciale, où devait être effectuée la cristallisation, était alors protégé par un tube extérieur contenant de l'air, mais à l'état gazeux, et quand on plongeait l'ensemble dans l'air liquide, on avait une réfrigération, par bain gazeux, elle, très progressive.

Pour l'essorage on remplaçait l'air liquide par un mélange de neige carbonique et d'acétone.

Ainsi que l'on devait s'y attendre, aucune impureté n'a été séparée par cette dernière purification. Aucune des constantes du carbure n'a été modifiée : on doit donc le considérer comme pur. La même observation a été faite pour l'octine.

Combustions. — Nous nous sommes tout particulièrement appliqués à obtenir des combustions complètes, poursuivant ainsi l'étude que nous avons entreprise pour les composés furaniques (12). Nous avons signalé lors de l'exposé de ces travaux, que si les composés solides brûlent bien et totalement, il n'en est pas de même des corps liquides, qui donnent bien souvent des combustions incomplètes.

(*) Le réactif cuivreux a été préparé de la façon suivante : on prépare du chlorure cuivreux cristallisé par les procédés ordinaires et on le dissout dans de l'ammoniaque ; la solution ammoniacale est conservée dans des flacons remplis de tournure de cuivre.

Pour les acétyléniques, après de multiples essais et insuccès — principalement de la technique à la paraffine détaillée dans un mémoire précédent (12) — nous avons effectué les combustions dans les conditions suivantes :

1° Emploi d'ampoules ayant une très grande épaisseur de verre (1 m/m).

2° Combustion de l'ampoule de bas en haut.

3° Ampoules fermées, solidement scellées.

L'ampoule, formée d'un tube de verre fort, fermé aux deux extrémités, est placée dans un creuset et arrosée d'huile de vaseline, qui sert de combustible auxiliaire.

Au moment de la mise de feu, l'huile de vaseline rassemblée à la partie inférieure, brûle, fond le bas de l'ampoule, enflamme le produit et, vu l'épaisseur du verre, toute projection est évitée.

Toute l'ampoule étant recouverte d'huile de vaseline, cette dernière, en brûlant, facilite la fusion totale des parois de verre de l'ampoule.

En plus de l'huile de vaseline, nous avons utilisé comme combustible auxiliaire l'acide benzoïque.

Mais, dans les deux cas, bien que la pression d'oxygène dans la bombe soit de 25 kgs, parfois même de 45 kgs, toutes les combustions ne furent pas complètes, et nous dûmes faire une correction pour le charbon résiduaire, dont la faible quantité, inférieure à 2 mgr., était déterminée par perte de poids à la calcination.

Appareils de mesure. — Toutes les déterminations ont été effectuées dans la bombe Moureu n° 3 (2) à revêtement inattaquable et dans le calorimètre semi-adiabatique Landrieu n° 2 (3).

Les élévations de température ont été déterminées avec un thermomètre Poulenc n° 142177 divisé en centièmes de degré, gradué en divisions équidistantes.

TABLEAU IV.

Renseignements concernant les combustions.

Produits	Poids de		Élévation de température		Chaleur dégagée				
	substance	combustible auxiliaire	observée	corrigée	totale	NO^3H	mèche	combustible auxiliaire	par gramme de substance
Heptine-α.	0,2439	0,3630	2,765	2,7673	6799	9,9	4,9	4022	11,364
	0,1965	0,3360	2,425	2,4239	5956	9,3	5,75	3723	11,361
	0,4100	0,5078	3,206	3,2068	7878	12,1	8,05	3214	11,364
Octine-α..	0,3078	0,7554	3,364	3,3656	8269	11,9	7,4	4782	11,297
	0,2533	0,8137	3,265	3,2655	8023	12,2	5,1	5153	11,293
	0,2515	0,8201	3,275	3,2750	8046	15,1	7,8	5193	11,296

TABLEAU V.

Chaleurs de combustions moléculaires.

Produits	q moyenne	Q_v	Q_p	Q_f
Heptine-α......	11,363	1092cal	1093cal,5	— 19cal,5
Octine-α.......	11,295	1243cal,5	1245cal,5	— 8cal

Q_v = Chaleur de combustion moléculaire à volume constant
Q_p = — — — à pression constante
Q_f = — formation moléculaire

Heptine α. — Combustible auxiliaire : huile de vaseline, chaleur de combustion au gramme : 11.080cal,18°, pesée air. Le combustible auxiliaire pour la troisième combustion a été l'acide benzoïque du Bureau of Standard : $Qp = 6329^{cal},20°$ gramme, pesée air.
Bombe chargée pour les deux premières à 25 kilogrammes et pour la troisième à 45 kilogrammes.
Octine α. — Combustible auxiliaire : acide benzoïque standard $Qp = 6329^{cal},20°$ gramme, pesée air.
Bombe chargée à 45 kilogrammes.

Nota. — Les valeurs adoptées dans les calculs sont, pour les chaleurs de combustion des éléments les valeurs données par Berthelot, c'est-à-dire C diamant $\rightarrow CO^2 + 94^{cal},3$ et $H^2 \rightarrow H^2O +$ 69 cal. et pour les poids atomiques : $O = 16$, $H = 1,008$ et $C = 12$.
Suivant l'habitude, les chaleurs de combustion par gramme q, sont données en petites calories et les chaleurs moléculaires Q_v (à volume constant), Q_p (à pression constante) et Q_f (de formation) en grandes calories.

(Paris, Collège de France
Laboratoire de Chimie organique.)

N° 26. — Sur la décomposition du sulfate de soude; par Mlle Germaine MARCHAL.

(21.1.1929.)

Le sulfate de soude est un corps très stable, relativement à l'action de la chaleur. Anhydre, il fond vers 880° C et il faut le chauffer à des températures beaucoup pius élevées pour obtenir un commencement de décomposition qui ne progresse que très lentement.
Pour nous rendre compte de sa vitesse de décomposition, nous avons chauffé du sulfate de soude anhydre dans uue nacelle en platine placée dans un four électrique à résistance de platine maintenu à la température de 1300° C. Cette température était mesurée

par un couple platine-platine rhodié. Le tube de porcelaine vernissée dans lequel se trouvait la nacelle était parcouru par un courant d'azote sec, assez rapide pour entraîner les vapeurs acides dégagées. La marche de la décomposition était suivie par la variation de poids de la nacelle ; le tableau I qui indique les résultats de ces expériences, nous montre que la vitesse de décomposition du sulfate de soude à 1300° est très lente.

TABLEAU I.

Décomposition du sulfate de soude seul par la chaleur.

Poids gr.	Température °C	Temps de chauffe heures	Variations de poids 0/0
2,1374	1300	1	0.87
		+ 1	2.61
		+ 63 minutes	3.78
		+ 1	4.23

Pour accélérer la décomposition de ce sulfate, nous avons eu recours à certains adjuvants (silice et alumine), comme nous l'avons déjà fait précédemment pour les sulfates de chaux (1), de baryte et de magnésie (2). D'ailleurs, la décomposition du sulfate de soude par la silice est une réaction utilisée dans la fabrication du verre, où l'on ajoute un peu de charbon pour la rendre plus complète.

Nous avons étudié systématiquement ces actions dé la silice et de l'alumine sur le sulfate de soude, en chauffant des mélanges intimes de ces corps bien déshydratés et bien porphyrisés, dans les mêmes conditions que les expériences précédentes faites avec le sulfate seul, en suivant les variations de poids des nacelles ; ces nacelles étaient en alundum pour l'action de l'alumine, et en platine pour l'action de la silice, l'alundum étant détruit par le silicate de soude fondu.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux II et III et dans les courbes de la figure ci-contre.

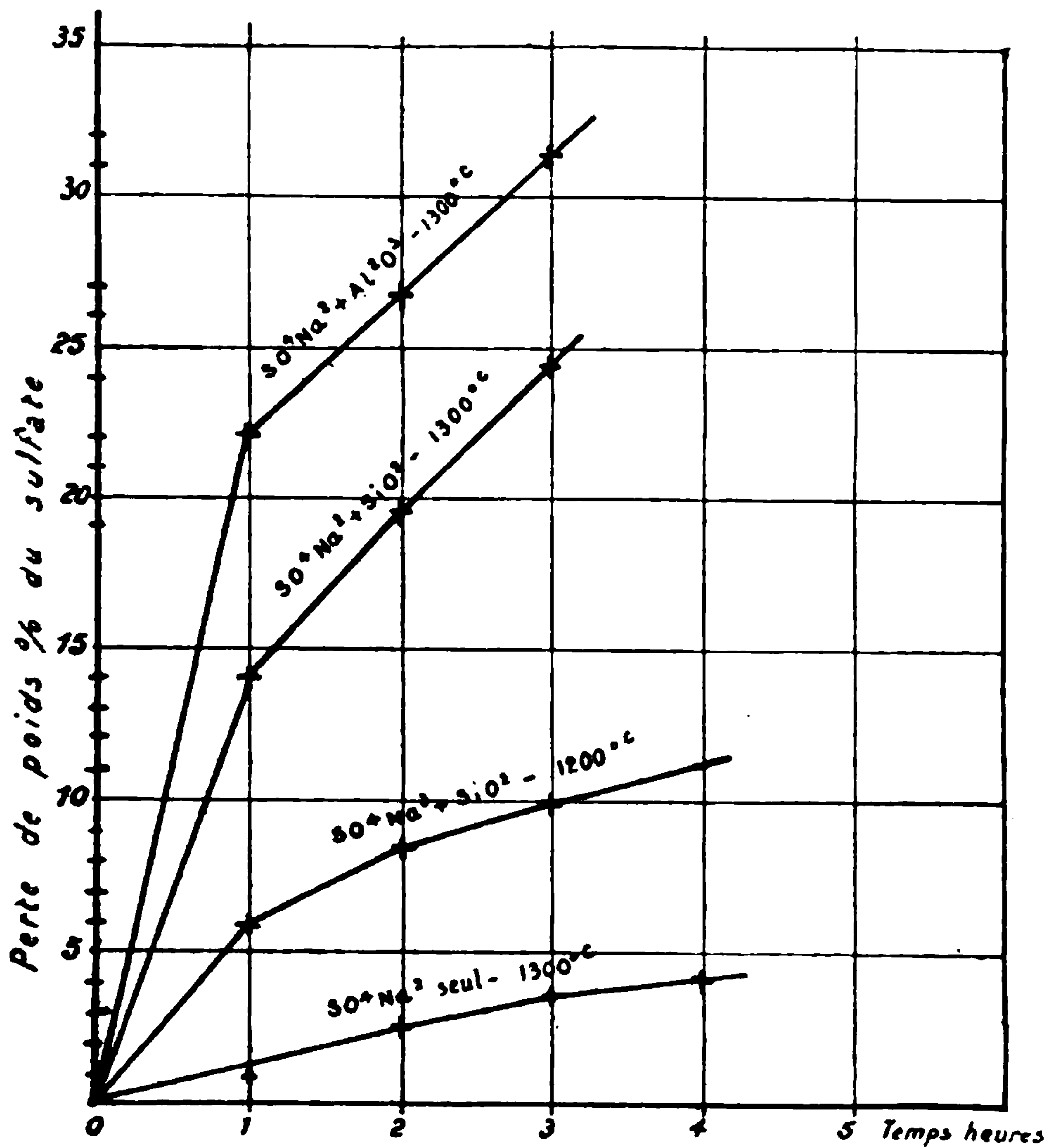
Ces courbes nous montrent que, comme dans les cas étudiés précédemment, la silice et l'alumine ont une action importante pour faciliter la décomposition du sulfate de soude : ainsi, par exemple, après avoir chauffé pendant 4 heures le sulfate de soude seul, on n'a pas encore obtenu la décomposition de la moitié de la quantité de sulfate déjà décomposée au bout d'une heure par la

(1) *C. R.*, 1923, t. **177**, p. 1300. — *Journ. de chim. phys.*, 1926, t. **23**, p. 38.
(2) *Bull. Soc. chim.* (4), 1926, t. **39**, p. 401. — *C. R.*, 1925, t. **181**, p. 784.

Tableau II.

Action de la silice sur le sulfate de soude.

N° des expér.	Proportions	Poids du mélange gr.	Température °C	Temps de chauffe heures	Perte de poids 0/0 du mélange		Perte de poids 0/0 du sulfate	
1	SO^4Na^2 + SiO^2	3,5482	1200	1	4.15	39,52	5.92	56.17
				+1	5.87		3.38	
				+1	6.86		9.80	
				+1	7.95		11.35	
2	SO^4Na^2 + SiO^2	3,5322	1300	1	9 90		14.14	
				+1	13.67		19.52	
				+1	16.94		24.20	



silice; malheureusement, ces réactions, rapides au début, ne progressent ensuite que plus lentement.

TABLEAU III.

Action de l'alumine sur le sulfate de soude.

Nos des expér.	Proportions	Poids du mélange gr.	Température °C	Temps de chauffe heures	Perte de poids			
					0/0 du mélange		0/0 du sulfate	
1	$2 SO^4Na^2 + Al^2O^3$	6,1283	1050	1	3.57	41.34	4.84	56.17
			1200	+ 1	10.08		13.68	
			1300	+ 1	22.31		30.31	
2	$SO^4Na^2 + Al^2O^3$	6,0783	1300	1	12.82	32.78	22.03	
				+ 1	15.54		26.70	
				+ 1	18.21		31.29	

D'autre part, nous voyons qu'à 1300°, pour des proportions moléculaires correspondantes, l'alumine est plus efficace que la silice pour réaliser la décomposition du sulfate de soude, réaction dont on pourrait encore améliorer le rendement par un catalyseur approprié.

Cette réaction peut servir à préparer de l'alumine pure à partir de minéraux qui en contiennent, bauxite, diaspore, gibbsite, en faisant passer l'aluminate de soude formé en solution, et précipitant l'alumine par le procédé connu au gaz carbonique, ce qui donne en même temps du carbonate de soude. Les vapeurs acides dégagées dans le traitement au sulfate de soude permettent d'obtenir de l'acide sulfurique, qui peut en particulier réagir sur le carbonate de soude pour redonner du sulfate et du gaz carbonique.

(Laboratoire de Chimie minérale du Collège de France.)

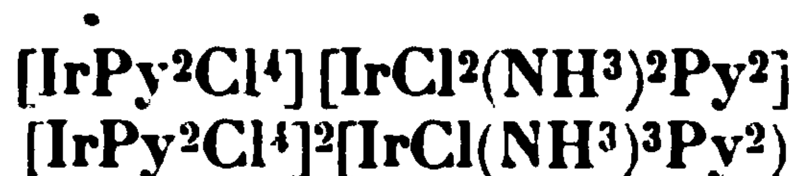
N° 27. — Sur quelques complexes ammonio-pyridinés de l'iridium-III; par MM. Marcel DELÉPINE et Jean PINEAU.

(7.1.1929.)

L'un de nous a montré (1) que les sels d'iridium-III-dichloro-diammonio-dipyridine (1.6) et d'iridium-III-chloro-triammonio-dipyridine-(1.6) s'obtenaient à l'état d'iridium-III-dipyridino-tétrachlorures, par l'action à froid de l'ammoniaque sur le tétrachlorure d'iridium-IV-dipyridiné *trans* $Ir^{IV}Py^2Cl^4$ (2). Celui-ci engendre, par

(1) M. DELÉPINE, *Zeit. physik. Ch.*, Cohen Festband, p. 222-232; 1927.
(2) Dans ce travail, sauf indication contraire, il s'agira de l'iridium trivalent. — Py désignera la pyridine C^5H^5N.

réduction et ammonisation, les combinaisons d'iridium trivaient peu solubles :



$[IrPy^2Cl^4][IrCl^2(NH^3)^2Py^2]$

$[IrPy^2Cl^4]^2[IrCl(NH^3)^3Py^2]$

A partir de celles-ci, par double décomposition avec le chlorhydrate de pyridine qui enlève l'acide tétrachloré sous forme de son sel de pyridine très peu soluble $[IrPy^2Cl^4]C^5H^6N$, on passe aux chlorures :



$Cl[IrCl^2(NH^3)^2Py^2]$ et $Cl^2[IrCl(NH^3)^3Py^2]$,

à leur tonr transformables en d'autres sels.

Les chlorures précédents peuvent enfin être ammoniés jusqu'à substitution complète, mais, cette fois, par chauffage à 100° avec l'ammoniaque en tube scellé. On arrive ainsi aux combinaisons :



$Cl^3[Ir(NH^3)^4Py^2]$ et $Cl^2[Ir(NH^2)(NH^3)^3Py^2]$

qui se distinguent nettement l'une de l'autre, en ce que la première, du type hexammine, précipite le ferricyanure directement, alors que la seconde ne précipite que si l'on acidifie, ce qui la fait retourner au premier type.

Nous désirons rapporter ici le résumé d'autres recherches, en réalité plus anciennes, puisqu'elles ont fait l'objet de la thèse de M. Pineau, en 1923 (3). Le but de ces recherches était de prouver la stabilité des complexes pyridinés de l'iridium trivalent, pour la comparer à celle des complexes correspondants du rhodium qui seront décrits dans le mémoire suivant.

Nous pouvons anticiper dès maintenant sur les résultats acquis en disant que les sels de rhodium de toute nature reproduisent fidèlement les structures des sels d'iridium, sans en avoir à beaucoup près la robustesse, pour employer une expression très juste de M. G. Urbain. Dans le cas particulier qui nous iutéresse, la pyridine est liée à l'iridium si solidement que des heures de chauffage avec l'ammoniaque ne l'éliminent pas, alors qu'elle part aisément dans les combinaisons rhodiées. Il en résulte que, pour le moment, on a préparé des combinaisons d'iridium-pyridino-ammoniées, tandis qu'avec le rhodium on a des combinaisons, ou pyridinées, ou ammoniées, mais non pyridinées et ammoniées à la fois.

Les recherches rapportées ici concernent l'action de l'ammoniaque vis-à-vis de l'iridium-III-pyridino-pentachlorure de potassium et de l'iridium-III-dipyridino-tétrachlorure de sodium *trans*. L'action sur un iridium-III-dipyridino-tétrachlorure *cis* a été examinée aussi par M. Pineau, mais ce travail est à compléter.

(3) J. Pineau. Préparation et étude de quelques complexes pyridino-ammoniés de l'iridium. Thèse de doctorat de l'Université de Paris (Pharmacie), soutenue en décembre 1923.

I. — *Action de NH^3 sur $IrPyCl^5K^2$.*

Formation de sels $X^2[IrCl(NH^3)^4Py]$.

On se procure le sel potassique, en opérant soit à 100°, comme M. Delépine l'a indiqué (1), soit à 40°, comme nous l'avons fait, pour l'obtenir en plus grande abondance. On dissout, par exemple, dans un flaçon bouché à l'émeri : 20 gr. d'iridium-III-hexachlorure $IrCl^6K^3$ en 200 gr. d'eau et ajoute 10 gr. de pyridine pure : on porte 24 heures dans une étuve réglée à 40° et on évapore la solution obtenue au B.-M. bouillant, par quart. dans des cristallisoirs plats de 20 cm. de diamètre, ce qui demande peu de temps. Les résidus sont repris par 100 gr. d'eau froide en tout, on filtre et on ajoute 160 cc. d'alcool à 90° bouillant. Après 24 heures, on récolte le sel monopyridiné; les eaux-mères évaporées à sec et reprises par l'alcool à 55° en fournissent de nouveau. On purifie ensuite le sel par évaporation lente de sa solution aqueuse (2-3 p. d'eau) ou par reprise à l'alcool à 70° bouillant (30 p.) qui l'abandonne par refroidissement.

On a fait agir l'ammoniaque en répartissant en quatre tubes scellés : 20 gr. de sel dissous dans 40 gr. d'eau et mêlés avec 120 cc. d'ammoniaque pure, D = 0,923. On a chauffé 15 heures au B.-M. bouillant. Le liquide primitivement rouge grenat a pâli rapidement; après refroidissement, il s'est déposé quelques grains à peine jaunes de chlorure de chloropentammine $Cl^2[IrCl(NH^3)^5]$, dont on a retrouvé encore un peu lorsqu'on a rencontré la solution surnageante au B.-M. (Trouvé : Ir 0/0, 50,16; calculé : 50,18). Nous nous sommes assurés par une expérience spéciale avec de gros cristaux bien purs de $IrPyCl^5K^2$, que la production de la chloropentammine était extrêmement faible et qu'ainsi, il était déjà démontré que la pyridine est solidement fixée dans le dérivé monopyridiné.

Le liquide des tubes, concentré au B.-M. à consistance sirupeuse, ne laissa guère cristalliser que du chlorure de potassium au sein de la masse épaissie; on précipita la majeure partie de ce chlorure par l'alcool à 90°; la solution hydroalcoolique résista aux divers essais de cristallisation, soit par évaporation lente, soit par reprise à l'alcool fort.

Nous avons dû recourir à la formation intermédiaire d'un chloromercurate. A cet effet, le résidu de l'évaporation de la solution hydroalcoolique fut dissous dans 125 cc. d'eau et on y ajouta peu à peu 200 cc. d'une solution à 1/20 de chlorure de mercure-II : il se forma un précipité d'abord amorphe, résineux, adhérent, mais du jour au lendemain, une partie (8 gr.) cristallisa et put être enlevée par lévigation; l'eau-mère chauffée au contact du produit amorphe en prit une nouvelle quantité qu'elle laissa cristalliser par refroidissement, de sorte qu'on finit par avoir la majeure partie (20 gr.) à l'état de cristaux bien définis, qu'on fit d'ailleurs recristalliser dans l'eau bouillante. On obtient ainsi de petits prismes à peine

(1) M. Delépine, *Bull. Soc. chim.* (4), 1911, t. 9, p. 771.

jaunâtres, plus solubles à chaud qu'à froid dans l'eau, dont la composition répond à la formule $Cl^2[IrCl(NH^3)^4Py], 2Cl^2Hg$:

Trouvé 0/0 : Ir, 19,6 ; Cl, 21,6 ; Hg, 40,2
Calculé 0/0 : Ir, 19,5 ; Cl, 25,1 ; Hg, 40,5

Toutefois, des formules telles que :


$Cl[IrCl^2(NH^3)^3Py], 2Cl^2Hg$ et $Cl^3[Ir(NH^3)^5Py], 2Cl^2Hg$

auraient des pourcentages si voisins, qu'il était indispensable d'extraire le chlorure lui-même.

Chlorure d'iridium-III-chloro-tétrammonio-pyridine $Cl^2[IrCl(NH^3)^4Py] + 2H^2O$. — Pour l'obtenir, on a dissous 6 gr. de chloromercurate dans 200 gr. d'eau bouillante et on les a décomposés par l'hydrogène sulfuré qui ne touche que le côté mercuriel de la molécule. Après filtration du sulfure de mercure, concentration, évaporation à sec au B.-M. pour chasser l'acide chlorhydrique formé, on a repris par très peu d'eau, filtré pour séparer de petites quantités d'un corps brun étranger, et concentré convenablement. On a obtenu ainsi $1^{gr},7$ d'un chlorure blanc à peine jaunâtre (code des couleurs de Klincksieck et Valette, 203 A), bien cristallisé ; les eaux-mères en fournissent encore $0^{gr},8$. Le sel cristallisé à froid est un dihydrate (perte à 115°, 6,7 0/0 au lieu de 7,5) ; il se présente en cristaux losangiques jaune pâle. Si on le fait cristalliser à chaud, il est anhydre. Le sel sec a donné les analyses suivantes :

Trouvé 0/0 : Ir, 43,5 ; Cl total, 24,2 ; Cl ionisé, 16,0.
Ir, 42,9 ; Cl total, 24,2.
Calculé 0/0 : Ir, 43,2 : Cl total, 23,8 ; Cl ionisé, 15,9.

Cette composition se retrouverait presque exactement dans un sel triammonié-aquo-pyridiné : $Cl^2[IrCl(NH^3)^3(H^2O)Py]$; mais un tel sel, chauffé, perdrait vraisemblablement sa molécule d'eau et deviendrait $Cl[IrCl^2(NH^3)^3Py]$; le chlore ionisé s'abaisserait à 8,25 0/0. Or, notre sel chauffé à 180° a gardé intégralement son chlore ionisé (trouvé : 16,3 0/0, au lieu de 15,9) et nous en concluons qu'il est bien tétrammonié-pyridiné.

Le chlorure d'iridium-III-chloro-tétrammonio-pyridine est très soluble dans l'eau (2-3 parties) ; l'alcool à 90° ne le précipite pas de ses solutions aqueuses, mais un mélange alcool-éther le fait.

Comme tous les sels de ce genre, il précipite avec une multitude de réactifs. Sa solution à 1/10 a engendré des précipités :

Avec le chlorure mercurique : prismes inclinés groupés par le sommet, solubles à chaud et cristallisant par le refroidissement.

Avec l'iodomercurate de potassium : prismes monocliniques, solubles à chaud, se séparant par refroidissement en longues aiguilles soyeuses, incolores.

Avec l'acide picrique : précipité d'abord amorphe, soluble à chaud, cristallisant par refroidissement en beaux prismes jaunes groupés par le sommet, de formule $[C^6H^2(NO^2)^3O]^2[IrCl(NH^3)^4Py]$, qui, chauffés, fusent légèrement en se boursouflant énormément, comme le sulfocyanure de mercure (serpent de Pharaon).

Avec $Cr^2O^7K^2$: précipité orangé bien cristallisé, soluble à chaud, de formule $Cr^2O^7[IrCl(NH^3)^4Py]$, H^2O.

Avec l'iode ioduré : précipité brun soluble à chaud et cristallisant par refroidissement en barbes de plumes.

Le chromate neutre, le ferrocyanure et le ferricyanure de potassium ne donnent rien; de même, pour l'acide chloroplatinique.

L'iodure et le bromure de sodium précipitent les solutions un peu concentrées en formant des cristaux légèrement jaunes, assez solubles dans l'eau pure.

Enfin, les iridium-III-dipyridino-tétrachlorures et l'iridium-III-pyridino-pentachlorure précipitent des sels doublement complexes peu solubles même dans l'eau bouillante. Par exemple, le dipyridino-tétrachlorure *trans* est une masse rose pâle formée de lamelles feutrées de composition $[IrPy^2Cl^4]^2[IrCl(NH^3)^4Py]$; le pyridino-pentachlorure est un précipité chamois foncé, de composition $[IrPyCl^5][IrCl(NH^3)^4Py]$.

Sulfate $SO^4[IrCl(NH^3)^4Py]$. — Parmi les autres sels à ion acide banal, nous n'avons préparé que le sulfate, par double décomposition du chlorure iridié avec le sulfate d'argent; c'est un sel de couleur jaune clair (CC, 203 A), en prismes confus, moins solubles que le chlorure, soit dans 15-20 p. d'eau à 15°; l'alcool le précipite de sa solution aqueuse. (Trouvé : S 0/0, 6,4; calculé : 6,8.)

Nous avons cherché à introduire une 5e molécule d'ammoniaque, sans réussir. Après chauffage à 140° avec de l'ammoniaque pendant 50 heures, le sel obtenu avait à peine gagné en chlore ionisé et ne précipitait pas par le ferricyanure de potassium (ce qui aurait caractérisé l'hexammine).

On notera qu'il peut exister deux ions isomériques $IrCl(NH^3)^4Py$, suivant que la pyridine et le chlore seront respectivement en 1,6 ou en 1,2.

II. — *Action de NH^3 sur* $[IrCl^4Py^2_{1,6}]Na$.
Formation de sels $X^3[Ir(NH^3)^3(H^2O)Py^2]$.

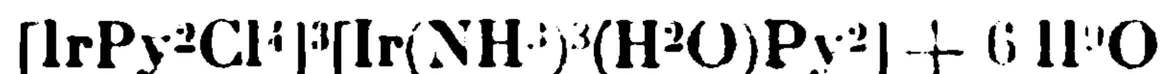
L'iridium-III-dipyridino-tétrachlorure de sodium *trans* (isomère rouge), $[IrPy^2Cl^4]Na + H^2O$ préparé selon les indications de M. Delépine (5) a été dissous dans 3 p. d'eau et additionné de 3 p. d'ammoniaque ($d = 0,92$), puis chauffé en tubes scellés pendant 30 heures à 100°. Au bout de 12 heures, il se forme un dépôt d'aiguilles roses qui s'accroît jusqu'à la 20e heure; après 30 heures, la solution primitivement rose assez foncé, n'est plus que rose très pâle.

Les cristaux recueillis à part pèsent 0,57 du sel initial; la liqueur ammoniacale surnageant les cristaux, chauffée au B.-M. en fournit après départ de l'ammoniaque encore 0,31. Ces sels recristallisent aisément par refroidissement après dissolution dans 80 p. d'eau bouillante; il s'en sépare près de 80 0/0; puis la concentration en fournit encore plus de 10 0/0. Au total, ayant opéré sur 35 gr. de

(5) M. Delépine, *C. R.*, 1923, t. 175, p. 1075. — *Ann. Chim.*, (9), 1923, t. 19, p. 5.

sel de sodium, nous avons obtenu 29 gr. de sel rose recristallisé pur.

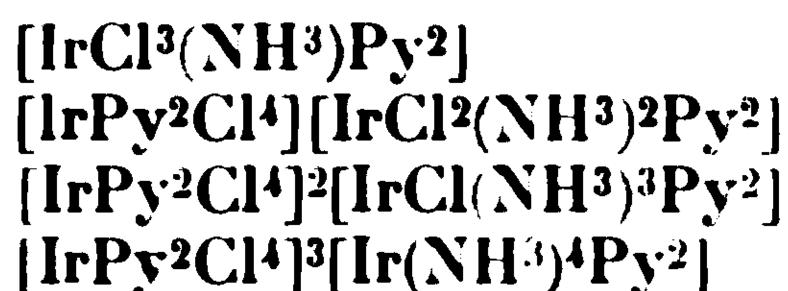
Nous avions d'abord cru que ce sel rosé dans lequel il est aisé de reconnaître que l'ion $IrPy^2Cl^4$ a persisté en partie, s'identifiait avec l'un de ceux que M. Delépine avait obtenus par l'action de l'ammoniaque sur l'iridium-IV-tétrachloro-dipyridine, mentionnée au début de cet exposé. Nous avons reconnu qu'il en était différent. C'est le sel doublement complexe :



$$[IrPy^2Cl^4]^3[Ir(NH^3)^3(H^2O)Py^2] + 6\,H^2O$$

On y a trouvé, en effet, 5,4 0/0 d'eau (théorie : 5,38) et, à son tour, le sel sec a fourni 40,4 0/0 d'Ir et 22,7 0/0 de Cl, alors que la formule demande 40,66 d'Ir et 22,40 0/0 de Cl.

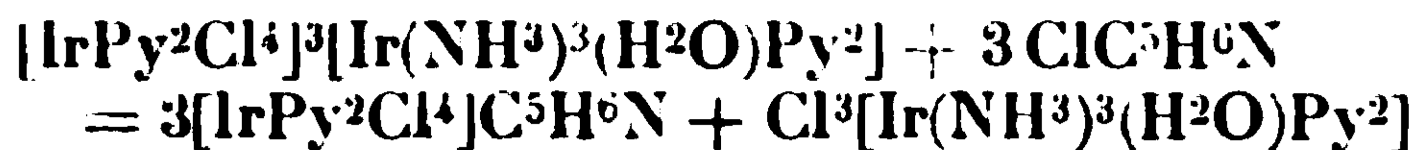
Toutefois, on se rendra aisément compte que d'aures formules, telles que :



$$[IrCl^3(NH^3)Py^2]$$
$$[IrPy^2Cl^4][IrCl^2(NH^3)^2Py^2]$$
$$[IrPy^2Cl^4]^2[IrCl(NH^3)^3Py^2]$$
$$[IrPy^2Cl^4]^3[Ir(NH^3)^4Py^2]$$

ou même d'autres encore, dont l'ammoniaque serait, tout en partie, remplacée par de l'eau conduiraient à des taux presque identiques d'iridium et de chlore.

La première formule n'est pas possible, parce que l'on met aisément en évidence l'ion $IrPy^2Cl^4$ en traitant le sel par l'eau de chlore (ce qui donne $Ir^{IV}Py^2Cl^4$). Ou bien, on décompose sa solution bouillante par le chlorhydrate de pyridine; par refroidissement, on récolte de l'iridium-III-dipyridino-tétrachlorure de pyridine très peu soluble, taudis que la liqueur surnageante, à peine teintée, renferme un chlorure de base. C'est précisément de cette façon que l'on isole celui-ci. Après séparation du précipité et concentration (avec filtration, s'il se reforme un peu de dipyridino-tétrachlorure de pyridine), puis addition d'alcool qui dissout le chlorhydrate de pyridine en excès, on récolte des cristaux incolores du chlorure de la base complexe cherchée. L'équation de décomposition peut s'écrire :



$$[IrPy^2Cl^4]^3[Ir(NH^3)^3(H^2O)Py^2] + 3\,ClC^5H^6N$$
$$= 3[IrPy^2Cl^4]C^5H^6N + Cl^3[Ir(NH^3)^3(H^2O)Py^2]$$

Les rendements définitifs sont naturellement faibles, puisque le quart seulement de l'iridium reste sous forme de chlorure.

Chlorure $Cl^3[Ir(NH^3)^3(H^2O)Py^2] + 3H^2O$. — Ce sel se présente en prismes incolores, d'apparence monoclinique, solubles dans moins de 3 p. d'eau, moins solubles dans l'alcool.

Si on le chauffe à 115° pendant 3 heures, il perd non pas trois, mais 4 molécules d'eau, par suite de sa transformation en sel chloro-triammonié-dipyridiné $Cl^2[IrCl(NH^3)^3Py^2]$. Il en résulte un changement important dans la proportion du chlore ionisé, suivant qu'on le dose avant ou après cette déshydratation.

Analyses. — Chlore par double décomposition avant dessiccation, trouvé 0/0 : 18,0; calculé pour le sel à $3H^2O$, 18,3. — Perte à 115° :

12,01, 12,40; calculé pour le départ de $1H^2O$: 12,40. — Dosages dans le sel déshydraté : Ir, 38,0; Cl total, 21,2; Cl par double décomposition : 14,3, 13,9. Calculé pour $Cl^2[IrCl(NH^3)^3Py^2]$: Ir, 37,96; Cl, 20,91; Cl ionisé, 13,94.

La simple dessiccation est donc un moyen de passer aux sels chloro-triammoniés-dipyrinés. La réalité de ce passage a encore été avérée par le fait que le sel aquo primitif qui précipitait le *ferricyanure de potassium* (petits prismes inclinés jaunes) et le *pyrophosphate de sodium* (tables hexagonales incolores), ne précipite plus du tout ces réactifs après chauffage, conformément à d'autres données de Palmaer (6) que les sels d'hexammines ou d'aquo-pentammines les précipitent, tandis que les chloropentammines ne le font pas.

Le chlorure d'iridium-III-triammonio-aquo-dipyridine précipite, en outre, les chlorure, bromure, iodure (dans IK) de mercure-II, l'acide picrique, l'anhydrodichromate de potassium, le tanin, les solutions concentrées de bromure et d'iodure de potassium.

III. — *Action de NH^3 sur le complexe* $[IrPy^2Cl^4]^3[IrCl(NH^3)^3(H^2O)Py^2]$
Passage aux sels $X^2[IrCl(NH^3)^3Py^2]$.

Les rendements en chlorure aquo-triammonié-dipyridiné étant forcément faibles dans l'expérience précédente, à cause de la formation de son iridium-III-dipyridino-tétrachlorure peu soluble, on a pris ce complexe même pour le soumettre à une action plus prolongée de l'ammoniaque. Il a fallu le chauffer à 100° pendant 36 heures en tubes scellés avec 12 fois son poids d'ammoniaque ($d = 0{,}92$) pour le faire disparaître; la liqueur devint alors jaune très clair. Le contenu des tubes évaporé à petit volume et précipité par l'alcool à 95° a donné près de 80 0/0 d'un sel incolore qui, contrairement à ce que nous attendions, était le dichlorure d'iridium-III-chloro-triammonio-dipyridine $Cl^2[IrCl(NH^3)^3Py^2]$. Autrement dit, le long chauffage du sel soluble formé aux dépens du complexe lui avait fait perdre son eau de constitution.

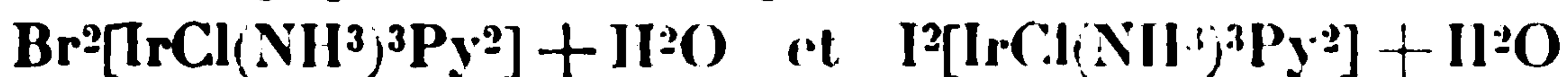
On retombe ainsi sur le sel décrit par M. Delépine lors de son étude de l'action de l'ammoniaque à froid sur le chlorure d'iridium-IV-dipyridiné. On l'a ici toutefois obtenu avec 2 molécules d'eau au lieu de 1. (Trouvé : 5,60 0/0; calculé 6,2 pour $2H^2O$.) Desséché ou non, le sel donne les deux tiers de son chlore par double décomposition avec l'azotate d'argent.

Analyse du sel sec. — Trouvé : Ir 0/0, 38,2, 38,0; Cl total, 19,5, 19,56; Cl ionisé, 14,3, 14,2. — Calculé : Ir 0/0, 37,96; Cl, 20,91; Cl ionisé, 13,94.

Comme le chlorure aquo, ce sel précipite de nombreux réactifs : chlorure, bromure, iodure de mercure-II, acide picrique, anhydrodichromate de potassium, tanin; tous, sauf le dernier, donnant des précipités solubles à chaud et cristallisant par refroidissement. Son chloroiridate caractéristique en longues aiguilles feutrées complète l'identification (1). Avec les solutions concentrées de bromure et

(6) W. PALMAER, *Zeit. anorg. Ch.*, 1895, t. **10**, p. 320; 1897, t. **13**, p. 211.

d'iodure de sodium, on obtient des bromure et iodure cristallisant en tables losangiques incolores qui sont respectivement :



$$Br^2[IrCl(NH^3)^3Py^2] + H^2O \quad \text{et} \quad I^2[IrCl(NH^3)^3Py^2] + H^2O$$

nettement moins solubles dans l'eau que le chlorure, surtout l'iodure; précipitables de leur solution aqueuse par l'alcool fort. Les analyses ont donné les résultats suivants :

Bromure. — Trouvé : H^2O 0/0, 2,6 ; Br 0/0, 25,8. — Calculé : H^2O 0/0, 2,92 ; Br 0/0, 25,98. — *Iodure.* Trouvé : I 0/0, 35,0. — Calculé : 35,36.

Ni le ferrocyanure, ni le *ferricyanure* de potassium ne précipitent la solution du chlorure. Cette constatation montre bien qu'on n'est plus dans la série des hexammines. On ne serait arrivé au sel tétrammonié qu'en chauffant beaucoup plus longtemps. (Voir mémoire 1.)

Sulfate $SO^4[IrCl(NH^3)^3Py^2] + 3H^2O$. — S'obtient par double décomposition entre le chlorure iridié et le sulfate d'argent. Il cristallise en prismes très légèrement jaunes, solubles dans 3 p. d'eau froide, insolubles dans l'alcool. Analyses : H^2O à 115°, 9,65; calculé : 9,25 0/0; SO^4 (sur sel sec); trouvé 0/0 : 17,8; calculé : 18,2.

En résumé, par l'action de l'ammoniaque aqueuse à 100° : 1° Sur $IrPyCl^5K^2$, on a obtenu le chlorure $Cl^2[IrCl(NH^3)^4Py] + 2H^2O$; 2° sur $IrPy^2Cl^4Na$, un complexe double $[IrPy^2Cl^4]^3[Ir(NH^3)^3(H^2O)Py^2] + 6H^2O$ qui permet d'arriver au chlorure $Cl^3[Ir(NH^3)^3(H^2O)Py^2] + 3H^2O$; 3° sur le complexe précédent en insistant, le chlorure $Cl^2[IrCl(NH^3)^3Py^2] + 2H^2O$, qui est aussi le produit de déshydration du chlorure triammonio-aquo-dipyridiné.

L'action de l'ammoniaque, dans les conditions où nous avons opéré, n'a pas conduit à des complexes moins ammoniés. Nous rappelons que $Cl[IrCl^2(NH^3)^2Py^2]$, $Cl^2[IrCl(NH^3)^3Py^2]$ et $Cl^3[Ir(NH^3)^4Py^2]$ ont été décrits dans le mémoire cité (1).

Au cours de notre travail, nous avons préparé et analysé, en outre : $Cl^2[IrCl(NH^3)^4Py]$, $2Cl^2Hg$ — $[C^6H^2(NO^2)^3O]^2[IrCl(NH^3)^4Py]$ — $Cr^2O^7[IrCl(NH^3)^4Py]$, H^2O — $SO^4[IrCl(NH^3)^4Py]$ et les complexes avec $[IrPy^2Cl^4]^2$ et $[IrPyCl^5]$; Br^2 et $I^2(IrCl(NH^3)^3Py^2] + H^2O$ — $SO^4[IrCl(NH^3)^3Py^2] + 3H^2O$.

Les circonstances mêmes de la préparation de ces dérivés ammoniopyridinés, sur lesquels l'action de l'ammoniaque peut être soutenue des dizaines et des dizaines d'heures à 100°, sans décomposition, suffit à démontrer la solidité de la liaison pyridine-iridium.

(Faculté de Pharmacie de Paris.)

N° 28. — Sur quelques dérivés chloropyridinés du rhodium. Trichlorure tripyridiné. Rhodium-dipyridinotétrachlorures, etc.; par M. Marcel DELÉPINE.

(7.1.1929.)

Les chlorosels de rhodium présentent au plus haut degré un parallélisme de propriétés des plus accentués avec les sels correspondants d'iridium trivalents (1). Il en est de même pour les oxa-

(1) M. Delépine, *Bull. Soc. chim. de Belgique*, 1927, t. 36, p. 108

lates doubles (Leidié, Werner, Delépine, Jaeger) et les dérivés ammoniacaux (Joergensen). Ayant poussé assez avant l'étude des dérivés pyridinés de l'iridium (2), je me suis demandé dans quelle mesure ceux du rhodium s'en rapprocheraient.

La combinaison pyridinée du rhodium la plus importante décrite jusqu'ici est le chlorure bien cristallisé de rhodium-di-chloro-tétrapyridine $Cl[RhCl^2Py^4]$ de Joergensen (3), dont l'existence offre déjà un contraste avec celle du chlorure amorphe correspondant d'iridium que j'ai préparé. De ce chlorure, Tschugaeff et Lebedinsky ont dérivé le complexe $RhCl(C^2O^4)Py^3$ par réaction avec l'oxalate de potassium (4). Joergensen a indiqué que, sous l'influence de l'ammoniaque, la combinaison tétrapyridinée se transformait aisément en chlorure de rhodium-chloro-pentammine $Cl^2[RhCl(NH^3)^5]$, alors que les combinaisons pyridinées de l'iridium ne laissent substituer que leur chlore, sans perte de pyridine (5). Autrement dit, la pyridine, fortement attachée à l'iridium dans les dérivés mono- et dipyridinés, l'est bien moins dans la combinaison tétrapyridinée du rhodium. Mais on ne saurait affirmer sans preuves expérimentales que d'autres combinaisons pyridinées du rhodium se comporteraient de même; comme les complexes mono-, di- ou tripyridinés du rhodium n'ont pas été préparés jusqu'ici, il était nécessaire de se les procurer pour la comparaison projetée. La préparation et l'examen des composés di- et tripyridinés constituent l'objet du présent travail, la préparation des composés monopyridinés n'ayant pas été réalisée.

Pour avoir un guide dans l'exposé qui va suivre, il suffira de rappeler quelques caractères dominants des composés de l'iridium, savoir: qu'il y a deux séries de dipyridinotétrachlorures, $IrPy^2Cl^4.M$, les uns rouges (*trans*), les autres orangés (*cis*): que le sel de pyridine rouge $[IrPy^2Cl^4]H.Py$ est très peu soluble, le sel de pyridine orangé, moyennement; que les sels alcalins sont assez solubles dans les deux séries, les sels d'argent insolubles; que l'une des combinaisons tripyridinées $IrPy^3Cl^3$ est soluble dans le chloroforme.

Ces caractères, comme on va le voir, se répètent absolument dans les combinaisons du rhodium, avec cette coïncidence que les sels *cis* sont également orangés et les sels *trans* presque rouges. Les différences dominantes ne se révèlent que dans la stabilité et les vitesses de réaction.

I. *Action de la pyridine à chaud sur le rhodium-hexachlorure de sodium. Chlorure de rhodium tripyridiné et chlorure de rhodium dichlorotétrapyridiné.* — Si on mêle $RhCl^6Na^3.12H^2O$, 3 gr. (1 mol.) avec C^5H^5N, 2gr,1 (6 mol.) en 12 gr. d'eau, la dissolution est complète. Si on porte le mélange sur un bain-marie bouillant, il se sépare bientôt une masse huileuse rouge dans laquelle naissent

(2) M. Delépine, *Ann. Chim.* (9), 1923, t. **19**, p. 5-31 et p. 145-179.
(3) S. M. Joergensen, *J. f. prakt. Chem.* (2), 1883, t. **27**. p. 478.
(4) L. A. Tschugaeff et Lebedinsky, *J. S. phys. chim. R.*, 1916, t. **48**, p. 1955; d'après *Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. **34**, p. 1897.
(5) Voir le mémoire précédent.

des cristaux orangés qui la remplacent progressivement ; après une 1/2 heure, la transformation est achevée. La liqueur surnageante, jaune, décantée chaude, abandonne encore quelques cristaux orangés par refroidissement, puis des lamelles jaunes brillantes de chlorure $Cl[Rh.Cl^2(C^5H^5N)^4]$. La masse orangée, insoluble dans l'eau, bien lavée, pèse 1gr,85 environ ; le rendement théorique en dérivé tripyridiné $Rh(C^5H^5N)^3Cl^3$ serait de 2gr,23. Le déficit est passé à l'état de sel de la base tétrapyridinée.

Le produit insoluble n'est pas homogène ; si on l'épuise par le chloroforme, il reste à l'état insoluble des cristaux se rapprochant par leur composition du produit de transformation du sel rouge (*trans*) de pyridine dont il sera question plus loin, soit $Rh^2(H^2O)(C^5H^5N)^4Cl^6$; bien que peu abondants, ils gênent l'extraction du dérivé tripyridiné. On procède à une première purification en dissolvant à l'ébullition 6 gr. de produit dans un mélange de 120 cc. de chloroforme et de 20 cc. d'alcool absolu et filtrant ; les cristaux rouges restent sur le filtre, tandis que le liquide filtré abandonne le chlorure tripyridiné ; les eaux-mères concentrées en fournissent à nouveau.

Le chlorure séparé peut être recristallisé, soit dans le chloroforme, soit dans la pyridine bouillante (12 à 15 p.). Dans le premier cas, on observe un phénomène remarquable : on peut dissoudre, par exemple, un décigramme de produit dans 5 cc. de chloroforme ; au bout d'un certain temps, une dizaine de minutes, on voit la solution abandonner des cristaux octaédriques qui sont, non pas la substance primitive, mais cette substance combinée à deux molécules de chloroforme. Autrement dit, la combinaison chloroformique se forme progressivement et elle est moins soluble que le chlorure tripyridiné non encore combiné au chloroforme. La chaleur active la combinaison moléculaire, de sorte que si l'on fait la solution chloroformique à chaud, c'est avec la solubilité de cette combinaison moléculaire qu'on doit compter. Il faut alors 100 cc. de chloroforme bouillant pour dissoudre 2 gr. de substance ; par refroidissement, on récolte environ 1gr,05 de cristaux limpides (octaèdres ou prismes à pointements octaédriques).

Si on fait la solution dans la pyridine bouillante, il ne cristallise généralement rien par refroidissement, mais si on ajoute de l'eau, le produit se sépare en aiguilles bien formées. On peut aussi le faire cristalliser dans l'alcool absolu bouillant, mais péniblement, en raison de la faible solubilité.

Voici les analyses, d'une part, de la combinaison chloroformique, d'autre part, d'un produit séparé par la pyridine (après séchage à 120°).

Crist. $CHCl^3$	Perte de $CHCl^3$ 34.57 0/0. Rh du produit effleuri, 23.04 0/0.
—	Calculé pour $2CHCl^3$ 34.83 0/0. Rh de $RhPy^3Cl^3$, 23.04 0/0.
Crist. pyridine.............	Rh 0/0, 23.08 ; Cl, 24.29.
Calculé....................	Rh 0/0, 23.04 ; Cl, 23.83, pour $RhPy^3Cl^3$.

Le chlorure $RhPy^3Cl^3$ cristallise donc en courts octaèdres avec deux molécules de chloroforme exactement comme la combinaison iridiée. Les cristaux $RhPy^3Cl^3 + 2CHCl^3$ ont une couleur rouge orangé [52-57] (6) qui devient beaucoup plus pâle, orangé clair [136-141] si on les laisse à l'air, le chloroforme s'échappant. La solubilité dans le chloroforme, rapportée à $RhPy^3Cl^3$ (après que la combinaison chloroformique s'est effectuée) est de 1 pour 150 à la température ordinaire.

La solution dans l'alcool absolu bouillant le laisse séparer en cristaux losangiques jaune orangé clair, ayant absolument même forme que ceux d'iridium tripyridiné trichloré, également sans alcool de cristallisation. Les solutions chloroformiques et alcooliques sont d'un beau jaune rappelant celui des solutions de la combinaison iridiée, mais avec une légère pointe d'orangé. Le chlorure $RhPy^3Cl^3$ est insoluble dans l'éther, le benzène, le sulfure de carbone.

Je n'ai pu caractériser un deuxième isomère comme dans le cas de l'iridium ; j'avais d'abord pensé que ce pouvait être la substance rouge qui accompagnait le chlorure précédent, mais la tenenr plus élevée en rhodium est incompatible avec cette supposition.

Le chlorure de rhodium tripyridiné obtenu s'apparente donc avec le dérivé 1.2.6 iridié correspondant ; mais taudis qu'avec le composé iridié, la pyridine commençait seulement à réagir à 100° après 6 heures, et exigeait pour une réaction totale plusieurs heures à 130°, avec le rhodium-hexachlorure de sodium, il suffit d'une demi-heure à 100° et encore, en ce temps, atteint-on en partie le 4e degré de substitution.

A cette facilité de formation correspond aussi une plus grande réactivité qui rend le composé rhodié plus attaquable. L'ammoniaque (avec un peu d'alcool pour solubiliser le produit) le change rapidement au bain-marie en $Cl^2[RhCl(NH^3)^5]$; la pyridine un peu plus lentement, mais complètement en $Cl[RhCl^2(C^5H^5N)^4]$; quelques heures au bain-marie suffisent.

$Cl[RhCl^2(C^5H^5N)^4] + 6H^2O$. — En chauffant le trichlorure (2 gr.) en tube scellé à 130° pendant 8 heures avec 2 gr. de pyridine en 18 gr. d'eau, on a obtenu exclusivement le chlorure dichlorotétrapyridiné : les premiers et les derniers cristaux récoltés tous en belles lamelles brillantes, jaunes, ont fourni respectivement après dessiccation à 120° les quantités théoriques de rhodium. Il ne se forme donc pas dans ces conditions de dérivé de substitution pyridiné supérieur au 4e degré, alors que l'ammoniaque conduit en peu de temps au dérivé pentammonié à 100° et même à la température ordinaire.

Joergensen n'indique pas que le chlorure de rhodium dichlorotétrapyridiné est hydraté. En réalité, il cristallise avec 6 molécules d'eau. Trouvé 0/0 (sur quatre préparations différentes) : Rh, 16.72, 16.37, 16.22, 16.34 ; calculé pour le sel à $6H^2O$, Rh, 16.24. A 125°, la perte totale des $6H^2O$ est difficile ; on a trouvé de 16 à 16,3 0/0, alors qu'il faudrait 17.06 ; le sel reprend ensuite une partie de son

(6) Les nombres entre crochets se rapportent au *Code des couleurs* de Klincksieck et Valette.

eau si on le remet à l'air. Comme l'a indiqué Joergensen, en fort peu de temps au bain-marie, l'ammoniaque en chasse la pyridine pour le transformer en chlorure pentammonié.

Sa préparation peut être plus simple que ne l'a indiqué Joergensen, qui chauffait le chlorure de rhodium pendant 2 heures au bain-marie avec 10 molécules de pyridine, pour un atome de rhodium ; il se forme rapidement un précipité qui se redissout à la longue ; il n'y a aucun doute que ce précipité est le trichlorure tripyridiné. Au lieu de la solution de chlorure de rhodium, on peut se servir du chlorosel de sodium ; il se forme toujours intermédiairement le dérivé tripyridiné dont la redissolution est lente, mais certaine, après une dizaine d'heures ; on abrégerait naturellement en chauffant à 130°.

II. *Action de la pyridine à froid sur le rhodium-hexachlorure de sodium en présence de chlorhydrate de pyridine. — Formation des dérivés dipyridinés cis et trans.* — Je rappelle qu'en faisant agir la pyridine (6 mol.) en présence de chlorhydrate de pyridine (1 mol.) sur les iridium-III-chlorures (1 mol.), on obtient aisément en une heure au bain-marie les deux iridium-III-dipyridino-tétrachlorures de pyridine $Ir(C^5H^5N)^2Cl^4.C^5H^6N$ *cis* et *trans*.

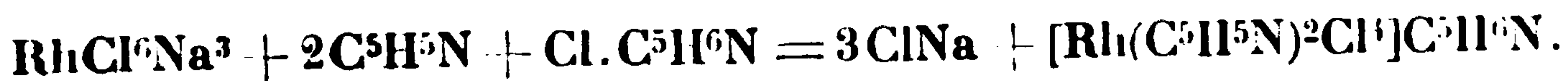
Avec le rhodiumhexachlorure de sodium, si on opère à chaud, on voit certainement se former les rhodium-dipyridino-tétrachlorures après quelques instants, mais ils sont très rapidement transformés en dérivé tripyridiné comme précédemment ; l'artifice utilisé avec les sels d'iridium pour insolubiliser les dérivés dipyridinés sous forme de sels de pyridine conserve toute sa valeur, à la condition d'opérer à froid.

On obtient d'excellents résultats en mettant en réaction, dans un vase bouché, les proportions suivantes :

$RhCl^6Na^3.12H^2O$.........	6gr	ou 0mol,01
Eau..................	30	
Pyridine................	4,8	ou 0mol,06
Ac. chlorhyd. 2*n*.........	10cc	ou 0mol,02

ce qui revient à 4 mol. de pyridine et à 2 mol. de chlorhydrate pour un de rhodosel.

Au bout d'un jour, à la température ambiante, il y a déjà une séparation importante de cristaux dont la masse s'accroît pendant une dizaine de jours pour atteindre 60 0/0 du poids du chlorosel, le rendement théorique étant 80 0/0 pour la réaction (calculée sur le sel à $12H^2O$) :



$$RhCl^6Na^3 + 2C^5H^5N + Cl.C^5H^6N = 3ClNa + [Rh(C^5H^5N)^2Cl^4]C^5H^6N.$$

Les cristaux séparés possèdent des teneurs en rhodium et en chlore (21,50 0/0 Rh et 29,45 0/0 Cl) qui répondent parfaitement à la formule des rhodium-dipyridino-tétrachlorures de pyridine (21,31 0/0 Rh et 29,35 0/0 Cl). Ils sont constitués par un mélange d'isomères *cis* et *trans*, exactement comme dans le cas des sels

d'iridium ; toutefois, la proportion de sels *cis* l'emporte notablement sur celle du sel *trans*, alors que les proportions étaient à peu près égales dans le cas de Ir ; en outre, tandis que les dérivés iridiés pouvaient être soumis à des traitements énergiques sans être détériorés, ici, la fragilité relative des dérivés rhodiés impose beaucoup de ménagements.

L'eau-mère qui surnage les cristaux contient l'isomère *cis* plus soluble ; on précipite la majeure partie de ce dernier en neutralisant par l'acide chlorhydrique, réchauffant jusqu'à dissolution du précipité formé et laissant refroidir ; il se sépare environ 15 0/0 du poids du chlororhodite en cristaux purs de sel *cis* $[RhPy^2Cl^4]C^5H^6N$. Les nouvelles eaux-mères concentrées donnent derechef des cristaux jaunes dont la composition n'est plus exactement la précédente ; on va voir pourquoi.

Séparation des deux isomères. — La séparation des deux isomères dans les cristaux déposés spontanément est délicate parce que l'eau, surtout à chaud, hydrolyse ces sels en chlorhydrate de pyridine et trichlorure de rhodium-aquo-dipyridiné :



$$Rh(C^5H^5N)^2Cl^4.C^5H^6N + H^2O = ClH.C^5H^5N + Rh(H^2O)(C^5H^5N)^2Cl^3.$$

On peut dissoudre la masse brute dans 50 p. d'eau bouillante additionnée d'acide chlorhydrique ; si on filtre et si on reçoit le liquide dans un cristallisoir où l'on a placé à l'avance un peu de chlorhydrate de pyridine, on récolte après refroidissement des cristaux rouges (*trans*), mais ils contiennent déjà des produits de décomposition, révélés par un rapport Cl : Rh inférieur à 4, qui diminue encore par une nouvelle cristallisation. Les eaux-mères concentrées fournissent un sel orangé altéré, même après une évaporation de 40-50° seulement.

Il faut donc procéder autrement, en s'appuyant sur le peu de solubilité de l'isomère *trans*, rouge ; on broie les cristaux avec 20 part. d'eau distillée à froid en décantant, puis réitérant quatre ou cinq fois l'opération ; on facilite la séparation en centrifugeant ; on s'arrête quand l'eau distillée prend une teinte plus orangée due à un commencement de dissolution du sel rouge. Il faut plus de 100 p. d'eau pour une du mélange de sels ; il reste environ un quart de sel rouge. La concentration des eaux-mères à 40° donne d'abord un peu de cristaux rouges, surtout si l'on ajoute du chlorhydrate de pyridine, puis ensuite un mélange de sel jaune orangé avec son produit de transformation.

On va plus vite en dissolvant 2 gr. par exemple, du mélange brut dans 0cc,5 d'ammoniaque en 10-20 cc. d'eau, et versant (après filtration si c'est nécessaire) dans 160 cc. d'eau contenant 1 cc. d'acide chlorhydrique. On récolte 0gr,6-0gr,7 de sel rouge pur (Rh, 21.47 ; Cl. 29.35). On ajoute ensuite aux eaux-mères 1 cc. d'une solution de chlorhydrate de pyridine à 1/3, pour séparer le reste de sel rouge (0gr,04 mêlé de sel jaune) ; puis on concentre à 40° après avoir ajouté encore 10 cc. de la solution de chlorhydrate de pyridine, pour obtenir le sel jaune de pyridine qui sera accompagné de plus ou moins de son produit de transformation. Cette marche

repose sur la décomposition des sels de pyridine par l'ammoniaque, qui met la pyridine salifiée en liberté et forme les sels ammoniacaux $Rh(C^5H^5N)^2Cl^4.NH^4$, solubles dans une dizaine de p. d'eau ; quand on acidifie ensuite, on reconstitue le sel de pyridine, et comme on s'est placé dans des conditions de dilution suffisantes (1 p. 80 à 100), le sel rouge précipite seul, le sel jaune orangé restant dans les eaux-mères.

En résumé, on a le sel rouge de pyridine soit par lavages de la masse cristallisée formée directement, soit par le détour qui vient d'être décrit ; on a du sel orangé une première fois pur, en neutralisant le liquide séparé des cristaux par l'acide chlorhydrique, puis une seconde fois, souillé du produit de transformation, en concentrant à 40° les eau-mères, soit de la préparation par lavages, soit de la préparation qui a consisté à dissoudre les cristaux dans l'ammoniaque.

Dérivés cis-dipyridinés (jaune orangé).

Le point de départ des sels purs est, soit le précipité obtenu par neutralisation des eaux-mères, soit les dépôts obtenus par concentration à 40° dont il vient d'être parlé, qui contiennent à la fois le sel de pyridine tétrachloré et le trichlorure aquo-dipyridiné Dans le premier cas, on a le sel dipyridiné tétrachloré déjà pur. Dans le second, il est nécessaire de passer par le sel de potassium que l'on peut obtenir pur.

$Rh(C^5H^5N)^2Cl^4.K + H^2O$. — Pour obtenir ce sel, on traite 1 gr. de sel de pyridine (altéré ou non), par $2^{cc},5$ de potasse normale, on délaie aussitôt dans 10 cc. d'eau et essore vivement pour empêcher la pyridine mise en liberté de réagir. On récolte plus ou moins de sel de potassium suivant la matière initiale ; avec le sel de pyridine pur, on obtient jusqu'à 80 0/0 de sel de potassium. Dans cette expérience, la potasse déplace la pyridine du sel de pyridine, dissout la combinaison $Rh(H^2O)(C^5H^5N)^2Cl^3$ et comme elle est en excès sérieux, elle insolubilise le sel de potassium $Rh(C^5H^5N)^2Cl^4K$, moins soluble en présence d'ions potassium.

Le sel peut d'ailleurs être purifié complètement en le dissolvant dans 10 p. d'eau que l'on tiédit légèrement ((filtrant s'il y a lieu), et reprécipitant la solution par addition de 2 p. 5 de chlorure de potassium solide pulvérisé ; on essore bien, lave avec alcool saturé de ClK, puis avec alcool pur, et enfin avec éther ; les eaux-mères fournissent encore un peu de sel par addition ménagée d'alcool.

On obtient ainsi des cristaux bien nets (sous forme de rectangles, de lames ou d'aiguilles parfois coupées obliquement, exactement comme le sel d'iridium) de couleur orangée [136-151] qui ne se distinguent pas de celle du sel iridié, contenant une molécule d'eau qui part à 100° (perte 4,1 au lieu de 3,9 0/0). Le sel sec a donné l'analyse suivante :

Trouvé 0/0 : Rh, 23.22 ; ClK, 16.70 ; Cl^3, 24.14.
Calculé 0/0 : Rh, 23.29 ; ClK, 16.90 ; Cl^3, 24,07.

Il est aisément soluble dans l'eau (28 p. vers 15° comme le sel iridié), insoluble dans l'alcool et l'éther.

$Rh(C^5H^5N)^2Cl^4.C^5H^6N$. — Le sel de potassium (1 gr.) dissous en 20 p. d'eau tiédie, est additionné de 3 cc. de chlorhydrate de pyridine au tiers ; on récolte 1 gr. de belles lames, brillantes comme de l'or mussif, en losanges, parallélogrammes ou hexagones, ne changent pas de poids à 100°, solubles en 54 parties d'eau froide, moins solubles en présence de chlorhydrate de pyridine.

Trouvé 0/0 : Rh, 21.46 ; Cl, 29.61.
Calculé 0/0 : Rh, 21.31 ; Cl, 29.35.

Une des préparations obtenues par neutralisation de l'eau-mère après séparation du dépôt avait fourni 0/0 : Rh, 21.32 ; Cl, 29.45. On voit donc qu'elle était pure.

$Rh(C^5H^5N)^2Cl^4.NH^4$. — On le prépare en partant du sel de pyridine sensiblement pur. On en dissout 1 gr. dans 0cc.4 d'ammoniaque en 10 cc. d'eau (filtre s'il y a lieu) et ajoute 3 gr. de sel ammoniac pulvérisé. On essore, lave avec de l'alcool, puis de l'éther. On récolte ainsi 0gr,50 d'un sel orangé cristallisé confusément, mais dont la solution évaporée doucement donne des cristaux bien nets semblables au sel de potassium (surtout des losanges monocliniques). Il perd $1H^2O$ à l'étuve. (Trouvé 0/0 : 4,0 calculé 4.1), comme le sel iridié correspondant.

$Rh(C^5H^5N)^2Cl^4.Ag$. — On dissout 1 gr. de sel de potassium en 50 gr. d'eau, on ajoute 0gr,5 de nitrate d'argent en 5 cc. d'eau. Il se forme un volumineux précipité jaunâtre, gélatineux, qu'on redissout par addition d'ammoniaque, dont il faut jusqu'à 30 cc. On reprécipite le sel en neutralisant l'ammoniaque par de l'acide azotique au demi en refroidissant. Le sel d'argent se sépare alors sous forme de cristaux orangés (141-151), très petits, mais bien nets, ne changeant pas de poids à l'étuve à 125°.

Trouvé 0/0 : Rh, 20.00 ; Ag, 22.00 ; Cl, 27.43.
Calculé 0/0 : Rh, 20.14 ; Ag, 22.12 ; Cl, 27.27.

Ce sel est décomposable à chaud par l'acide chlorhydrique et les chlorures alcalins, avec séparation de chlorure d'argent.

$Rh(H^2O)(C^5H^5N)^2Cl^3 + H^2O$. — On obtient cette substance quand on fait cristalliser plusieurs fois à chaud le sel de pyridine. On constate que la solution qui cristallisait par refroidissement au début, ne laisse plus séparer de cristaux qu'après une concentration assez poussée. On récolte ainsi des cristaux orangés qu'on purifie une dernière fois en en faisant bouillir 1 gr. dans 20 gr. d'eau pendant 10 minutes ; après refroidissement, on récolte des cristaux rouge orangé [51-76], nettement plus rouges que le sel dipyridiné tétrachloré ; ils contiennent une molécule d'eau qui part à 120-125° (trouvé 0/0 : 4,9 ; calculé : 4,4) avec changement de teinte très marqué, la couleur passant à l'orangé jaune [151-156]. La combinaison sèche répond bien à la composition $Rh(H^2O)(C^5H^5N)^2Cl^3$:

Trouvé 0/0 : Rh, 26.55 ; Cl, 27.90.
Calculé 0/0 : Rh, 26.69 ; Cl, 27.60.

Cette substance se dissout dans 115 p. d'eau froide environ, et dans beaucoup moins d'eau alcaline ; si on neutralise l'alcali, elle recristallise. On peut supposer qu'il se forme un sel de la forme tautomère $[Rh(C^5H^5)^2(OH)Cl^3]H$, qui possèderait une fonction acide. J'avais pensé que l'on pourrait, en particulier, préparer le sel d'argent $[Rh(C^5H^5)N^2)(OH)Cl^3]Ag$, comme on réussit à le faire avec les aquo-pentachlorures de rhodium ou d'iridium. En effectuant cette recherche, je suis arrivé à un résultat tout différent. L'azotate d'argent tout entier prend la place de la molécule d'eau, et l'on obtient le sel bien cristallisé suivant.

$[Rh(C^5H^5N)^2Cl^3(NO^3)]Ag \; 2H^2O$. — Pour obtenir cette substance, on dissout 1 gr. de trichlorure aquo-dipyridiné au moyen de $0^{cc},4$ d'ammoniaque dans 80 cc. d'eau, on ajoute plus d'acide azotique qu'il n'en faut pour neutraliser l'ammoniaque, puis peu à peu un excès de nitrate d'argent. Il se forme bientôt de longues aiguilles soyeuses jaunes [176]. Cette substance contient $2H^2O$. Son analyse a fourni les résultats suivants :

Trouvé 0/0 : Rh + Ag, 36,33 ; Rh, 18.32 ; Ag, 18.01 ; Cl, 18.89 ; H^2O, 6.47.
Calculé 0/0 : Rh + Ag, 36,76 ; Rh, 17.95 ; Ag, 18.82 ; Cl, 18.55 ; H^2O, 6.28.

Si on la décompose par un chlorure, on retrouve aisément le nitrate alcalin ; on reforme le composé générateur. Ceci revient à dire que le sel $[Rh(C^5H^5N)^2Cl^3(NO^3)]K$ subit immédiatement la réaction :



$$[Rh(C^5H^5N)^2Cl^3(NO^3)]K + H^2O = Rh(H^2O)(C^5H^5N)^2Cl^3 + NO^3K.$$

Dérivés trans-dipyridinés (rouges).

On a vu plus haut comment on obtenait le sel de pyridine rouge. Il sert de point de départ de la même manière que le sel orangé. D'une façon générale, les sels trans rhodiés ont une teinte rouge beaucoup moins franche que les sels iridiés.

$Rh(C^5H^5N)^2Cl^4.C^5H^6N$. — Un sel séparé par épuisement à froid a présenté exactement la composition prévue :

Trouvé 0/0 : Rh, 21.47 ; Cl, 29.35.
Calculé 0/0 : Rh, 21.31 ; Cl, 29,35.

On peut aussi passer, pour les sels que l'on suppose modifiés, par le sel de potassium décrit ci-après. Quand un sel de pyridine est bien pur, si on le dissout dans un peu d'ammoniaque et acidifie ensuite par l'acide chlorhydrique, la reconstitution du sel de pyridine laisse une liqueur surnageante peu colorée sous une faible épaisseur, devenant incolore si on ajoute du chlorhydrate de pyridine. S'il est encore mêlé de sel orangé, la liqueur reste jaune. Il se sépare en aiguilles plates, brillantes, souvent parallélogrammi-

ques à angle assez aigu, de couleur rouge éteint [42-62]; il est peu soluble dans l'eau froide (1 p. pour 550 à 20°), plus soluble dans l'eau bouillante, mais en s'y décomposant; la présence de sels de pyridine amoindrit beaucoup la solubilité.

$Rh(C^5H^5N)^2Cl^4.K + H^2O$. — On prépare ce sel en traitant 1 gr. de sel de pyridine par 10 cc. de potasse $n/5$ et versant la solution (filtrée, s'il y a lieu), sur 2 gr. de chlorure de potassium pulvérisé : on agite pour dissoudre tout le chlorure et essore en lavant avec de l'eau alcoolisée, puis avec de l'eau et de l'éther. On récolte environ 0gr,8 de sel; on en a moins si le sel de pyridine contenait de son produit d'hydrolyse; celui-ci reste dissous dans la potasse et peut en être précipité par un acide (on le purifiera en le faisant recristalliser dans l'eau bouillante).

Le sel de potassium cristallise avec une molécule d'eau qui résiste à l'étuve à 100-120°.

Trouvé 0/0 : Rh, 22.24; ClK, 16.47; Cl, 23.23.
Calculé 0/0 : Rh, 22.30; ClK, 16.20; Cl, 23,12.

Le calcul est fait pour le sel à un H^2O. Ce sel se dissout assez facilement dans l'eau froide : le chlorure de potassium l'en précipite notablement, ce qui permet de le purifier. On ne saurait l'obtenir par dissolution à chaud et refroidissement, car sa solution se décompose très rapidement par chauffage.

$Rh(C^5H^5N)^2Cl^4.NH^4 + H^2O$. — On dissout 1 gr. de sel de pyridine dans 10 cc. d'eau contenant 0cc,5 d'ammoniaque, et filtre dans 10 cc. de solution saturée de chlorure d'ammonium. On récolte des cristaux rouge orangé rabattu [62-57], assez soluble dans l'eau, ne perdant pas non plus leur eau à 100°. Le sel hydraté a donné l'analyse suivante :

Trouvé 0/0 : Rh, 23.45; Cl, 32.77.
Calculé 0/0 : Rh, 23,39; Cl, 32.47.

$Rh(C^5H^5N)^2Cl^4.Ag$. — On obtient ce sel comme le sel orangé correspondant en dissolvant 1 gr. de sel de potassium dans l'eau, ajoutant du nitrate d'argent en excès : il se forme un volumineux précipité jaunâtre qui nécessite beaucoup d'ammoniaque pour se redissoudre; on le précipite alors de sa solution ammoniacale, par addition d'acide nitrique au demi. On récolte de très petits cristaux qui ne sont pas rouge orangé, mais orangé très clair [146], anhydres.

Trouvé 0/0 : Rh, 20.06; Ag, 20.66; Cl, 27.82.
Calculé 0/0 : Rh, 20.14; Ag, 21.12; Cl, 27.77.

Ce sel est décomposé difficilement par les chlorures et l'acide chlorhydrique; comme on ne réalise bien cette décomposition qu'à chaud, c'est le chlorure aquo-dipyridiné que l'on obtient.

$Rh(H^2O)(C^5H^5N)^2Cl^3 + H^2O$. — Le plus simple pour obtenir cette combinaison, est de dissoudre 1 gr. de sel rouge de pyridine dans 40 p. d'eau bouillante; le liquide filtré abandonne par refroidissement des cristaux orangés, en forme de parallélogrammes très

pointus, biseautés sur leur pourtour, qui ne se dissolvent guère que dans 1000 p. d'eau froide. Ordinairement, la simple ébullition du sel de pyridine occasionne la formation d'un précipité cristallisé rouge tout à fait insoluble, d'où la nécessité de filtrer. Ce précipité constitue un produit de déshydratation (voir ci-dessous).

Les cristaux abandonnés par la solution filtrée répondent à la formule $Rh(H^2O)(C^5H^5N)^2Cl^3 + H^2O$; à 110°, ils perdent H^2O ; à 130°, $1.5H^2O$. Voici, au surplus, les données analytiques :

Trouvé 0/0 : H^2O(110°), 5.02 ; Rh, 25.38 ; Cl, 26.33.
Calculé 0/0 : perte H^2O, 4.46 ; Rh, 25.50 ; Cl, 26.37.

D'autre part, on a les résultats suivants pour la substance séchée à 130°.

Trouvé 0/0 : Rh, 27.48 ; 27.51 ; 27.33.
Calculé 0/0 : Rh, 27.33 pour $Rh^2(H^2O)(C^5H^5N)^4Cl^6$.
Rh, 27.69 pour $Rh(H^2O)(C^5H^5N)^2Cl^3$.

Les chiffres obtenus montrent qu'il y a perte, non seulement de la molécule d'eau de cristallisation, mais encore d'une moitié de la molécule d'eau de constitution. En fait, la déshydratation est accompagnée d'un changement important ; tandis que le produit initial est soluble dans l'ammoniaque ou les alcalis dilués, il ne l'est plus après chauffage à 130°. La solubilité du produit initial s'explique aisément (comme pour le sel orangé), en admettant que l'aquo-dipyridino trichlorure joue le rôle d'un pseudo acide $[Rh(C^5H^5N)^2(OH)Cl^3]H$. Les acides reprécipitent $Rh(C^5H^5N)^2(H^2O)Cl^3$ de ses solutions alcalines. Quant au produit déshydraté à 130°, on doit admettre que l'eau y sert de lien entre deux molécules, et perd par cela même la faculté de s'ioniser.



$$Rh^2(H^2O)(C^5H^5N)^4Cl^6 = Cl^3(C^5H^5N)^2Rh \ \ldots \ H^2O \ \ldots \ Rh(C^5H^5N)^2Cl^3.$$

Si on chauffe à 130° la solution du sel de potassium en 20 p. d'eau on obtient d'emblée, en 45 minutes, une poudre rosée de fines aiguilles insolubles dans les acides et les alcalis, qui représente ce même produit de déshydratation.

Trouvé 0/0 : Rh, 27.63 ; Cl, 28.50.
Calculé 0/0 : Rh, 27.33 ; Cl, 28.26.

Il semble même que la déshydratation puisse aller plus loin ; certaines analyses de cristaux formés par simple ébullition de la solution du sel de potassium ayant donné 28,3 0/0 de Rh, alors que la formule $[Rh(C^5H^5N)^2Cl^3]^2$ exige 28 0/0.

Ainsi donc, la fragilité des sels orangés ou cis, se retrouve exagérée dans les sels rouges ou trans. La propriété de se combiner à l'azotate d'argent existe également comme dans la série cis.

$[Rh(C^5H^5N)^2Cl^3(NO^3)]Ag$. — On fait dissoudre 1 gr. de $Rh(H^2O)(C^5H^5N)^2Cl^3.H^2O$ dans 2-3 cc. d'ammoniaque diluée au dixième, no

porte le volume à 100 cc., on ajoute 1 gr. d'azotate d'argent dissous en 20 cc. d'eau et additionné de 5 cc. d'acide azotique. Il se forme un précipité complètement cristallisé en très fines aiguilles de couleur orangée très claire [116-128 C.], que l'on récolte par essorage, lavage à l'eau, à l'alcool et à l'éther. Il change à peine de poids à l'étuve.

Trouvé 0/0 : Rh, 19.91; Ag, 19.45; Cl, 20.00.
Calculé 0/0 : Rh, 19.15; Ag, 20.08; Cl, 19.82.

Bouilli avec l'acide chlorhydrique ou des chlorures, il donne du chlorure d'argent et une solution orangée qui, par refroidissement, dépose le chlorure $Rh(H^2O)(C^5H^5N)^2Cl^3$. C'est-à-dire que l'acide $(Rh(C^5H^5N)^2Cl^3.NO^3]H$. échange son acide azotique contre une molécule d'eau ou que le sel alcalin $[Rh(C^5H^5N)^2Cl^3.NO^3]M$ échange le nitrate NO^3M, également contre une molécule d'eau, comme dans le cas du sel orangé.

On remarquera que la formule $Rh(H^2O)(C^5H^5N)^2Cl^3 + H^2O$ présente la même composition que $Cl[Rh(C^5H^5N)^2(H^2O)^2Cl^2]$, qui serait le chlorure d'une base, essentiellement comparable au chlorure décrit dans la série iridiée; les propriétés observées empêchent toute assimilation entre ces deux ordres de composés, et la plus typique est certainement que l'ammoniaque et les alcalis dissolvent le chlorure de rhodium aquo-dipyridiné, tandis que, du chlorure d'iridium-dichloro-diaquodipyridiné, ils précipitent un hydroxodichlorure $Ir(C^5H^5N)^2(H^2O)(OH)Cl^2$ insoluble (1).

III. *Action de la pyridine à froid sur le rhodium-hexachlorure de sodium, sans chlorhydrate de pyridine.* — Si on mêle 3 gr. de $RhCl^6Na^3 + 12H^2O$ (1 mol.) avec 2gr,4 de pyridine (6 mol.) en dissolvant le tout dans 12 cc. d'eau, la couleur rouge du chlorosel s'atténue progressivement et, au bout de quelques heures, on observe le dépôt d'une couche sirupeuse dense; celle-ci devient peu à peu granuleuse, mais n'est pas encore solide après trois jours. A ce moment, la couche surnageante, décantée et additionnée d'acide chlorhydrique pour transformer la pyridine en excès en chlorhydrate, a fourni 0gr,55 de rhodium-dipyridino-tétrachlorure de pyridine jaune (à peine souillé de rouge). Trouvé 0/0 : Rh, 21,78; Cl, 28,97 au lieu de 21,31 et 29,35 respectivement.

Il faut une dizaine de jours pour que le dépôt devienne pulvérulent. La liqueur surnageante est jaune orangé et peut fournir 0gr,7 d'un mélange de sel rouge et de sel orangé après acidulation; concentrée à 40°, elle donne encore 0gr,25 de sel orangé (en partie décomposé). Quant au dépôt, pesant 1gr,25, il contient comme en présence de chlorhydrate de pyridine, un mélange des deux sels cis et trans, plus une matière rosée insoluble dans l'ammoniaque qui s'isole lorsqu'on soumet le dépôt à la séparation dont il a été question plus haut. On récolte par exemple, 0gr,45 environ de sel cis et 0gr,3 de sel trans, le reste constituant la poudre rosée.

Voici comment on a précisé la nature du produit insoluble dans l'ammoniaque; si on le chauffe, il perd 6 0/0 d'eau et devient presque complètement soluble dans le chloroforme, alors qu'il ne

l'était pas initialement; de même, si on le fait bouillir avec 50 gr. d'alcool à 95°, il se dissout en partie, et laisse après refroidissement des cristaux solubles en majeure partie dans le chloroforme, cristaux de composition voisine de celle du chlorure tripyridiné (trouvé 0/0 : Rh, 23,58 au lieu de 23,04).

L'analyse de la substance rosée a donné 0/0 : Rh, 24.53; Cl, 23,57 Ces chiffres sont voisins de ceux d'un complexe qui serait le dipyridino-tétrachlorure trans, d'une base dichloro-aquo-tripyridinée :



$$[Rh(C^5H^5N)^2Cl^4][Rh(C^5H^5N)^3(H^2O)Cl^2]$$

qui exige 0/0 : Rh, 24,74; Cl, 25,57. En fait, bouilli avec l'acide chlorhydrique dans lequel il est soluble, il laisse séparer des cristaux de $Rh(H^2O)(C^5H^5N^2)Cl^3$, provenant de la décomposition de l'acide virtuel $Rh(C^5H^5N)^2Cl^4.H$, mêlés de cristaux solubles dans le chloroforme, représentant à leur tour le produit de décomposition du chlorure $Cl[Rh(C^5H^5N)^3(H^2O)Cl^2]$ qui perd une molécule d'eau. Ce même produit est décomposable aussi par ébullition avec une solution de chlorhydrate de pyridine; la solution, après refroidissement, laisse déposer du sel rouge $Rh(C^5H^5N)^2Cl^3.C^5H^6N$, surmonté d'une liqueur jaune qui contient vraisemblablement le chlorure aquo-tripyridiné.

Ces suppositions offrent le plus grand caractère de vraisemblance, car, dans la série de l'iridium, j'ai rencontré toutes ces substances dans un état d'ailleurs infiniment plus stable, et, partant, à l'état pur (travail non publié).

IV. *Action de l'ammoniaque et de la pyridine sur les dipyridinotétrachlorures.* — Si on chauffe un sel cis ou trans dipyridiné avec un peu d'ammoniaque, la couleur jaune ou rouge pâlit très vite; il y a formation de diclorure $Cl^2[Rh(NH^3)^5Cl]$, reconnaissable à sa cristallisation en octaèdres. Il en est de même avec leurs produits de décomposition $Rh(H^2O)(C^5H^5N)^2Cl^3$ cis ou trans. La réaction a lieu même à froid, en l'espace de quelques jours avec le sel cis.

La pyridine provoque une substitution plus avancée avec des modalités quelque peu différentes, suivant qu'il s'agit du sel cis ou du sel traus.

Si on chauffe au bain-marie 1 gr. de sel cis, orangé, en 10 gr. d'eau pendant une dizaine de minutes avec 1 gr. de pyridine, il y a dissolution complète, et sans formation intermédiaire apparente du dérivé tripyridiue, passage au chlorure tétrapyridine qui cristallise abondamment après refroidissement. Récolte directe de 1gr,25 de chlorure hydraté. Trouvé 0/0 dans le sel : Rh, 16,31; calc.: 16.24.

Le sel trans, rouge, chauffé avec son poids de pyridine en 15 parties d'eau au bain-marie, donne préalablement naissance en quinze à vingt minutes à plus de 75 0/0 d'un composé intermédiaire peu soluble, de couleur rouge saumon [111-131], cristallisé en fines aiguilles. Dans ce composé, on a trouvé Rh 0/0 : 23,5, 23.8, Cl, 23,48; je le considère comme le dipyridinotétrachlorure de la base tétrapyridinée, soit $[Rh(C^5H^5N)^2Cl^4][Rh(C^5H^5N)^4Cl^2]$. Il y a un léger excès de Rh et un léger déficit en chlore, la formule précédente exigeant

Rh, 23.04 et Cl, 23.84. Le reste du sel rouge se transforme au cours même de la réaction en chlorure tétrapyridiné.

On ne peut pas décomposer le complexe intermédiaire par le chlorhydrate de pyridine, parce qu'il est lui-même moins soluble que le rhodium-dipyridino-tétrachlorure de pyridine. Il est un peu soluble dans l'alcool bouillant, insoluble dans l'eau et le chloroforme : l'acide acétique additionné d'un peu d'acide chlorhydrique le dissout aisément, surtout à chaud, et le laisse séparer par refroidissement en fines et longues aiguilles.

On reproduit d'ailleurs ce composé par mélange de solutions de chlorure tétrapyridiné et de rhodium-dipyridino-tétrachlorure de potassium trans; le précipité obtenu présente les mêmes caractères, et se sépare de sa solution acétochlorhydrique chaude également en fines et longues aiguilles grêles.

Si on traite le composé peu soluble par l'ammoniaque à chaud, il se transforme rapidement en chlorure pentammonié; si on le traite par la pyridine étendue, il se transforme en l'espace d'une heure au bain-marie en chlorure de rhodium-dichloro-tétrapyridine.

Il s'agit donc bien d'une étape intermédiaire : si on ne la saisit pas avec le sel cis, c'est que le sel correspondant de rhodium-dichloro-tétrapyridine est plus attaquable; il existe d'ailleurs et se prépare facilement aussi par double décomposition entre le rhodo-dipyridino-tétrachlorure de potassium cis et le chlorure de rhodo-dichloro-tétrapyridine; il se sépare en petites aiguilles bien formées, peu solubles.

V. Essai de préparation de $Rh^{IV}Py^2Cl^4$. — Dans la série de l'iridium, on atteint avec la plus grande facilité les combinaisons de l'iridium quadrivalent $Ir^{VI}Py^2Cl^4$; en particulier, elles syncristallisent avec celles du platine $Pt^{IV}Py^2Cl^4$, et l'une d'elles, la cis, possède un dichroïsme remarquable. Pourrait-on passer également aux dérivés $Rh^{IV}Py^2Cl^4$? Une réponse affirmative eût été intéressante, car jamais jusqu'ici on n'a préparé de combinaisons quadrivalentes du rhodium dans des complexes plus ou moins complètement halogénés. Cette impossibilité était déjà signalée par R. Claus en 1858 et déplorée. « Le rhodium », disait-il, « possède une réductibilité d'un degré tel que ses combinaisons quadrivalentes n'existent pas. *Hinc illæ lacrimæ* » (6).

Il m'a semblé que si cette quadrivalence était réalisable, on pourrait tenter de la manifester en provoquant la syncristallisation de $RhPy^2Cl^4$ (cis) avec $PtPy^2Cl^4$ (cis); comme $RhPy^2Cl^4$ devrait être coloré et dichroïque au même titre que $IrPy^2Cl^4$ (cis), on aurait des cristaux $PtPy^2Cl^4$ colorés autrement qu'en jaune. A cet effet, un mélange de chlorure de platine-II-semidipyridine $PtPy^2Cl^2$ (cis et de $RhPy^2Cl^4.NH^4$ (cis) a été chauffé avec l'eau régale dans les conditions indiquées dans mon mémoire sur les dérivés dipyridinés de l'iridium (7). Le chlorure de platine-IV-dipyridiné s'est déposé jaune pur, sans trace de dichroïsme, c'est-à-dire sans avoir fixé de sel de

(6) C. Claus, *Annalen der Chemie und Pharmazie*, 1858, t. 107, p. 129.
(7) M. Delépine, *Ann. chim.* (9), 1923, t. 19, p. 177.

rhodium. Dans ces conditions très favorables, il ne s'était donc pas formé de dérivé quadrivalent du rhodium.

En résumé : A chaud, la pyridine transforme le rhodium-hexachlorure de sodium en trichlorure de rhodium-tripyridiné $RhPy^3Cl^3$, accompagné d'un peu de produit condensé $Rh^2(H^2O)Py^4Cl^6$ et de chlorure de rhodium-dichloro-tétrapyridine $Cl[RhCl^2Py^4]$. Le premier, complexe neutre, rappelle tout à fait le dérivé iridié 1.2.6-tripyridiné ; il cristallise également avec 2 mol. de chloroforme et se dissout dans ce véhicule. On n'a pu introduire plus de 4 mol. de pyridine dans le complexe.

A froid, la pyridine *en présence* de chlorhydrate de pyridine conduit, comme dans le cas de l'iridium (à chaud), aux rhodium-dipyridino-tétrachlorures de pyridine cis et trans $[RhPy^2Cl^4]C^5H^6N$, dont les propriétés dominantes reflètent celles des iridium-III-dipyridino-tétrachlorures. En particulier, le sel trans de pyridine est très peu soluble.

On a décrit dans chaque série les sels de K, NH^4, C^5H^6N et Ag. Les deux premiers contiennent une molécule d'eau qui, dans les sels trans, est encore retenue à 100-120°, tandis qu'elle part dans les sels cis. Cette particularité, les aspects et les solubilités de ces combinaisons, rappellent tout à fait celles des dérivés d'iridium correspondants.

Par contre, les dipyridino-tétrachlorures échangent très aisément les éléments du chlorhydrate de pyridine (ou d'un chlorure alcalin) contre une molécule d'eau, pour donner les trichlorures aquo-dipyridinés $Rh(H^2O)Py^2Cl^3 + H^2O$, l'un et l'autre capables de subir la substitution de l'eau du complexe par une mol. de NO^3Ag pour engendrer $[RhPy^2Cl^3(NO^3)]Ag$ (cis et trans). Dans le cas du sel trans on passe aisément au complexe insoluble $Rh^2(H^2O)Py^4Cl^6$, qui se distingue de l'aquo-dipyridiné par son insolubilité dans les alcalis (8).

La pyridine agissant à froid sur le rhodium-hexachlorure de sodium *sans* chlorhydrate de pyridine donne aussi les rhodium-dipyridino-tétrachlorures cis et trans : mais ils sont accompagnés d'un complexe insoluble, vraisemblablement $[RhPy^2Cl^4][RhCl^2(H^2O)Py^3]$.

Sans exception, *toutes* ces combinaisons pyridinées, traitées par l'ammoniaque, perdent leur pyridine pour se transformer en chlorure de chloropentammine $Cl^2[RhCl(NH^3)^5]$: la pyridine y est infiniment moins solidement fixée que dans les dérivés pyridinés de l'iridium. Les dipyridino-tétrachlorures cis ou trans, le tripyridiné trichloré, sont transformés par la pyridine en chlorure de dichloro-tétrapyridine ; avec le dipyridino-tétrachlorure trans, on passe par un corps intermédiaire, $[RhPy^2Cl^4][RhCl^2Py^4]$ qui se sépare momentanément à cause de son insolubilité.

On n'a pas pu préparer $Rh^{IV}(C^5H^5N)^2Cl^4$.

(Faculté de Pharmacie de Paris.)

(8) Ces constatations m'ont conduit à de nouvelles expériences sur les sels d'iridium.

N° 29. — Nouvelles observations sur l'alliage magnésium-cuivre activé, amélioré, pour la préparation du réactif de Grignard; par Henry GILMAN et Lloyd L. HECK.

(4.12.1928.)

INTRODUCTION

Récemment, Gilman, Peterson et Schulze (1), dans une étude comparative d'un grand nombre de catalyseurs employés dans la préparation du réactif de Grignard, ont décrit un catalyseur qui est supérieur au magnésium activé de Baeyer (2). Ce nouveau magnésium activé est préparé rapidement et d'une façon commode en moins de 10 minutes, en chauffant dans une fiole où l'on a fait le vide un alliage de magnésium contenant 12 3/4 0/0 de cuivre avec environ 20 0/0 en poids d'iode. A ce moment, quelques autres alliages de magnésium et de cuivre vendus dans le commerce ont été étudiés, mais aucun n'avait une efficacité aussi grande que celui contenant 12 3/4 0/0 de cuivre. Evidemment, il serait tout à fait fortuit que l'alliage à 12 3/4 0/0 de cuivre soit le plus efficace de tous les alliages magnésium-cuivre (3). En conséqueuce, une étude a été faite dont les résultats sont donnés ici, d'un grand nombre d'alliages maguésium-cuivre préparés spécialement pour cette recherche. Nous avons montré dans cette étude qu'il y a d'autres alliages magnésium-cuivre qui ont une efficacité plus grande que celui contenant 12 3/4 0/0 de cuivre. Cependant, comme on ne peut pas se procurer (4) ces nouveaux alliages dans le commerce, et comme ils ne sont pas nettement supérieurs à l'alliage à 12 3/4 0/0 de cuivre, on recommande de ne les employer que dans des cas très spéciaux.

En plus de ces études comparatives supplémentaires, nous avons porté notre attention sur quelques nouveaux facteurs très utiles concernant l'application de ces alliages. Ces alliages sont les meilleurs catalyseurs connus, pour faire partir les réactions entre les composés RX et le magnésium dans l'éther. L'étude d'autres catalyseurs et d'autres facteurs catalytiqnes est toujours en progrès, car il reste quelques composés RX que l'on n'a pas encore pu faire entrer en réaction avec le magnésium dans l'éther.

(1) Gilman, Peterson et Schulze, *R. tr. Ch*, 1928, t. 47, p. 19.

(2) Baeyer, *D. ch. G.*, 1905, t. 38, p. 2759.

(3) Gladstone et Tribe, *J. chem. Soc.*, 1879, t. 35, p. 567, ont trouvé que le couple cuivre-zinc ayant la plus grande action était celui qui contenait 10 0/0 de cuivre.

(4) On peut se procurer des barres ou des lingots de l'alliage magnésium-12 3/4 0/0 cuivre à l'American Magnesium corporation à Niagara Falis, New-York, U. S. A.

On peut se procurer de l'alliage magnésium — 12 3/4 0/0 cuivre passé au tamis 200 à l'Eastman Kodak C°. Rochester, New-York, U. S. A.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Préparation de l'alliage activé. — En général, tous les nouveaux alliages ont été activés par le procédé décrit antérieurement pour l'activation de l'alliage magnésium, 12 3/4 0/0 cuivre.

5 grammes de l'alliage cuivre-magnésium passés au tamis 200 et 1 gr. d'iode sont broyés ensemble, puis placés dans une fiole en pyrex à long col (5) de 200 cc. munie d'un bouchon de caoutchouc à 2 trous portant un thermomètre allant jusqu'à 360° dont le réservoir doit arriver au centre du ballon et un tube de verre avec un robinet pour faire le vide. La fiole est suspendue librement sous un angle de 45° environ à un support à burette, puis on fait le vide jusqu'à une pression d'environ 3 mm. avec une pompe à huile (6). Pendant le chauffage avec une large flamme non lumineuse, on imprime un mouvement de rotation rapide à la fiole en faisant tourner le bout avec les doigts. Le chauffage est continué à environ 300° jusqu'à ce que l'iode disparaisse. Un peu d'iode distille dans le col du ballon, mais on peut le faire retomber en chauffant doucement avec la flamme libre. Le temps de chauffage nécessaire pour la disparition complète de l'iode est de 8 à 10 minutes. Le produit activé ainsi préparé a une structure granuleuse, et le chauffage et la rotation du ballon doivent être réglés de telle façon que le catalyseur ne fonde pas (7).

On laisse le catalyseur ainsi préparé se refroidir, puis on le sort du ballon, et on le laisse s'altérer par exposition à l'air atmosphérique pendant 15 à 20 minutes (8). On peut alors le conserver dans un petit flacon fermé par un bouchon de caoutchouc. Quand on doit faire une réaction avec un composé RX, on place 0gr,-25-0gr,50 du catalyseur dans un tube à essai et on chauffe dans une flamme incolore jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de fumées (9). Ce catalyseur réactivé est laissé refroidir, et lorsqu'il est encore légèrement chaud, on lui ajoute le composé RX en concentration modérée

(5) Cette fiole peut être préparée d'une façon très pratique en scellant le tube latéral d'une fiole à distiller.

(6) Le vide que l'on obtient avec une bonne trompe à eau est aussi satisfaisant.

(7) Une telle fusion n'a lieu que très rarement. On n'a pas examiné l'activité catalytique du produit fondu.

(8) Ultérieurement à notre première publication[1] on a fait dans ce laboratoire beaucoup d'activations dans des conditions atmosphériques très variées. Comme résultat de ces nombreuses études, nous avons trouvé qu'il était nuisible de laisser le catalyseur activé s'altérer pendant 15-20 minutes les jours de très grande humidité. En conséquence, il est recommandé de ne pas exposer le catalyseur à l'air les jours très humides. Dans ce cas-là, il doit être immédiatement placé dans un flacon bien bouché dès qu'il a été sorti du ballon employé pour l'activation. Les jours relativement secs, le catalyseur est réellement amélioré par l'altération atmosphérique. Apparemment une haute teneur en humidité de l'atmosphère diminue l'efficacité du catalyseur.

(9) Quand on emploie pour cela un tube à essai en verre mou, le chauffage peut être aussi arrêté au moment où le verre colore la flamme.

(15-25 0/0) dans l'éther. La première réaction très violente se ralentit souvent au bout de quelques minutes et est suivie d'une réaction moins rapide (10). Le contenu du tube à essai est versé dans le ballon à réaction contenant la tournure de magnésium (11) et une partie du composé RX dans un faible volume d'éther. Au bout de quelques minutes, le restant du composé RX dans l'éther est ajouté lentement tout en agitant le ballon où se fait la réaction.

L'efficacité relative des divers alliages a été déterminée par le procédé suivant. Environ $0^{gr},2$ de l'alliage réactivé est placé dans 3 cc. de la solution d'halogénure. Les essais ont alors été faits à des intervalles d'une minute en employant la réaction colorée des composés RMgX décrite il y a quelque temps par Gilman et Schulze (12). En notant le temps nécessaire pour avoir une réaction positive, en employant des solutions d'un halogénure donné que l'on dilue progressivement, on a déterminé facilement les efficacités relatives. On a employé comme composés RX le β-bromostyrolène, le chlorure de butyle *n* et le chlorhydrate de pinène à des concentrations diverses et aussi faibles que 1 0/0. Il est significatif que pour la concentration la plus élevée du composé RX (solution à 10 0/0 dans l'éther), une réaction colorée positive ne peut pas être obtenue en moins de 20-30 minutes en employant de la tournure de magnésium ordinaire et un cristal d'iode.

Des essais ont été faits avec des solutions de β-bromostyrolène à 10 0/0, 5 0/0, 3 0/0, 2 0/0 et 1 0/0, des solutions de même concentration de chlorure de butyle *n* et des solutions à 10 et 5 0/0 de chlorhydrate de pinène. Dans la table suivante, cependant, nous donnons seulement les concentrations minima qui présentent une base pour comparer les efficacités. Le temps indiqué est le temps nécessaire pour avoir une réaction colorée positive. Afin d'étendre la base de comparaison, nous donnons l'efficacité du magnésium ordinaire non activé passé au tamis 200 ainsi que celle du magnésium ordinaire passé au tamis 200 qui a été activé par notre procédé général (13). Tous les autres composés donnés sont des *alliages activés*. Quand il y a l'indication « pas de réaction », cela signifie que nous n'avons pas observé de réaction colorée au bout de 20 minutes ou le plus souvent au bout de 30 minutes.

D'après les résultats donnés dans la table I, il est évident que les alliages contenant 12,75 0/0, 13,3 0/0 et 19,60/0 de cuivre sont

(10) Avec certains composés RX, il n'y a pas d'intervalle d'inactivité apparente parce qu'il y a une réaction immédiate, vigoureuse et soutenue avec le composé RX.

(11) Il n'y a pas de raison pour remplacer tout le magnésium par l'alliage cuivre–magnésium dans la préparation d'un composé RMgX. L'alliage en très petites quantités est employé simplement pour faire partir la réaction avec le composé RX. Puis la réaction une fois partie est continuée avec le magnésium ordinaire.

(12) GILMAN et SCHULZE, *J. Am. chem. Soc.*, 1925, t. **47**, p. 2002 et *Bull.* (4), 1927, t. **41**, p. 1479.

(13) La référence à notre premier travail[1] montre que notre méthode d'activation du magnésium *ordinaire* n'est qas seulement plus rapide et plus commode et qu'il y a une perte d'iode moins grande, mais qu'elle donne aussi un catalyseur supérieur à la méthode de Baeyer[2]

TABLEAU I.

Efficacité relative du magnésium et de quelques-uns de ses alliages avec le cuivre.

Magnésium passé au tamis 200 ou alliage magnésium-cuivre	β-Bromostyrolène à 2 0/0	Chlorure de butyle-*n* à 2 0/0	Chlorhydrate de pinène à 5 0/0
Mg (ordinaire et non activé).	Pas de réaction	15 minutes	30 minutes
Mg (ordinaire et activé).	15 minutes	5 minutes	3 minutes
Alliage contenant 0,25 0/0 Cu.	Pas de réaction	Pas de réaction	5 minutes
Alliage contenant 0,5 0/0 Cu.	Pas de réaction	Pas de réaction	3 minutes
Alliage contenant 1,0 0/0 Cu.	7 minutes	Pas de réaction	3 minutes
Alliage contenant 4,0 0/0 Cu.	Pas de réaction	Pas de réaction	5 minutes
Alliage contenant 8.0 0/0 Cu.	1 minute	9 minutes	5 minutes
Alliage contenant 12,75 0/0 Cu.	2 miuutes	3 minutes	2 minutes
Alliage contenant 13,3 0/0 Cu.	3 miuutes	4 minutes	2 minutes
Alliage contenant 14,5 0/0 Cu.	2 minutes	1 minute	1 minute
Alliage contenant 19,6 0/0 Cu.	2 minutes	3 minutes	2 minutes

plus actifs que le magnésium ordinaire (passé aussi au tamis 200) qui a été activé de la même manière. Il doit être rappelé (voir réf. 13 de ce mémoire) que notre méthode d'activation du magnésium ordinaire passé au tamis 200 donne un meilleurs catalyseur que la méthode décrite par Baeyer (2). L'alliage contenant 14,5 0/0 de cuivre est le meilleur de tous les alliages cuivre-magnésium étudiés jusqu'à présent. Dans nos premières recherches, nous avons cité, parmi de nombreux autres catalyseurs, les alliages cuivre-magnésium suivants : les alliages cuivre-magnésium à 2 0/0, 50 0/0, 80 0/0 et 90 0/0 ainsi qu'un alliage qui se trouve dans le commerce et contenant 4 0/0 de cuivre et 4 0/0 de cadmium (le reste étant du magnésium). D'après ces résultats, il semble que le meilleur alliage

cuivre-magnésium est probablement un alliage contenant environ 15 0/0 de cuivre. Toutefois l'alliage cuivre-magnésium à 2 0/0 indiqué antérieurement a une plus grande efficacité mais qui n'est cependant pas égale à celle de l'alliage contenant 12 3/4 0/0 de cuivre.

La méthode d'essai a donné confiance en ce sens que les résultats peuvent être contrôlés (14). Cependant, il est intéressant de noter qu'il se présente une particularité accidentelle. Par exemple l'alliage à 13,3 0/0 de cuivre est légèrement moins actif que l'alliage à 12,75 0/0 de cuivre dans le β-bromostyrolène à 2 0/0; et néanmoins, il donne une réaction au bout de 10 minutes dans le β-bromostyrolène à 1 0/0 tandis que l'alliage à 12 3/4 0/0 de cuivre n'a pas réagi au bout de 20 minutes dans cette solution très diluée.

Effet du passage de l'hydrogène sur du magnésium chauffé et quelques-uns de ses alliages de cuivre.

Ray et Dutt (15) dans un mémoire récent disent que la poudre d'aluminium qui a été traitée par un courant d'hydrogène sec à environ 500° pendant un temps court a une action plus grande dans les synthèses que la poudre d'aluminium ordinaire. Ils attribuent cette plus grande réactivité à la réduction possible d'une couche d'oxyde d'aluminium en un sous-oxyde d'aluminium.

Nous avons considéré que cela valait la peine d'appliquer cette idée au magnésium et à quelques-uns de ses alltages. Nous avons fait passer i'hydrogène sec sur le magnésium passé au tamis 200 et sur ses alliages placés dans un ballon chauffé au-dessus de 360° par immersion dans un bain métallique. Après ce traitement, on a comparé le magnésium et les alliages par leur action sur les trois halogénures employés dans cette recherche. Le petit cristal d'iode habituel a été employé, et aucun essai n'a été fait pour activer les métaux par chauflage avec l'iode. Les résultats sont assez surprenants puisque nous avions trouvé que les métaux traités de cette façon sont réellement *moins* actifs que les catalyseurs obtenus sans ce traitement préliminaire par l'hydrogène.

Les auteurs remercient la Dow Chemical Company of Midland, Michigan qui leur a procuré divers alliages cuivre-magnésium.

Résumé.

Une étude comparative de l'action de quelques alliages cuivre-magnésium utiles pour la préparation des réactifs de Grignard a été faite. Quelques-uns de ces nouveaux alliages activés sont supérieurs au magnésium activé de Baeyer. L'alliage contenant 14,5 0/0 de cuivre est le meilleur catalyseur jusqu'alors décrit pour ce but.

(Ames, Iowa, U. S. A.).

(14) Ceci est particulièrement vrai dans un récent travail de Gilman et Vander Wal (*R. tr. ch.*, 1929, t. 48). Ils ont montré que le temps de réaction entre le bromure de butyle *n* et le magnésium ordinaire varie très peu en de nombreuses expériences.

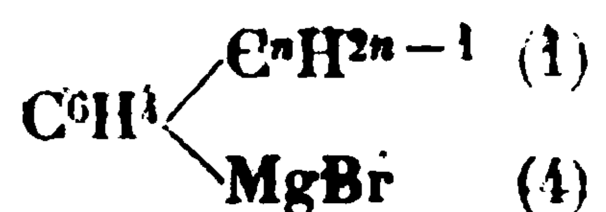
(15) Ray et Dutt, *J. Indian chem. Society*, 1928, t. 5, p. 103.

N° 30. — Sur quelques dérivés éthyléniques para-bromés du benzène et leurs combinaisons organo-magnésiennes (2me partie); par M. Raymond QUELET.

(15.11.1928.)

IV. — ACTION DU MAGNÉSIUM SUR LES HOMOLOGUES DU PARA-BROMOSTYROLÈNE.

Traité par le magnésium, au sein d'éther anhydre, le parabromostyrolène ne donne lieu à aucune réaction appréciable ; par contre avec tous les homologues envisagés précédemment on observe une attaque régulière, moins vive qu'avec les dérivés halogénés des carbures saturés, fournissant une solution brune qui contient comme produit principal le magnésien normal :



$$C^6H^4\begin{cases} C^nH^{2n-1} & (1) \\ MgBr & (4) \end{cases}$$

On retrouve la réaction secondaire habituelle : élimination de deux atomes de brome par le magnésium, qui conduit à des dérivés éthyléniques du diphényle.

De plus, on constate qu'une partie du magnésium entre dans la constitution d'un complexe d'addition, décomposable par l'eau avec libération de magnésie, mais sur lequel les autres réactifs habituels des magnésiens (bromure d'allyle, aldéhydes, etc.) n'exercent aucune action sensible.

1° Action du magnésium sur le para-bromostyrolène.

Si, sur une petite quantité de para-bromostyrolène en dissolution dans l'éther anhydre, on fait agir du magnésium activé par quelques gouttes de brome, en présence de traces de bromure d'éthylmagnésium, on observe un commencement de réaction : le magnésium change d'aspect, se recouvre d'un enduit visqueux, noirâtre, puis la transformation s'arrête.

Après ébullition prolongée de l'éther, on ne constate aucun changement appréciable et une agitation mécanique du mélange ne semble pas favoriser la réaction.

La couche visqueuse qui adhère au magnésium contient vraisemblablement un complexe organo-magnésien, car au contact de l'eau elle donne lieu à l'apparition d'un précipité de magnésie, mais la proportion de produit transformé est si faible que la réaction, au point de vue pratique, peut être considérée comme nulle :

2° Action du magnésium sur le para-bromo-propénylbenzène.

Dans un ballon contenant 4gr,5 de magnésium et 25 cc. d'éther anhydre, on introduit 1/2 cc. de brome et quelques gouttes de

bromure d'éthyle. On monte ensuite sur ce ballon une ampoule à brome contenant une dissolution de 10 gr. de para-bromo-propénylbenzène sec dans 75 cc. d'éther.

Lorsque la coloration du brome a entièrement disparu, on laisse couler dans le ballon une petite quantité de la solution de bromure. Une réaction ne tarde pas à se déclarer, on l'accélère au besoin en portant l'éther à l'ébullition par chauffage au B.-M., puis on ajoute assez lentement le para-bromo-propénylbenzène.

Si les produits sont bien secs et si l'amorçage de la réaction a été réalisé convenablement, l'attaque du magnésium doit se poursuivre d'elle-même et être assez vive pour maintenir l'éther en ébullition.

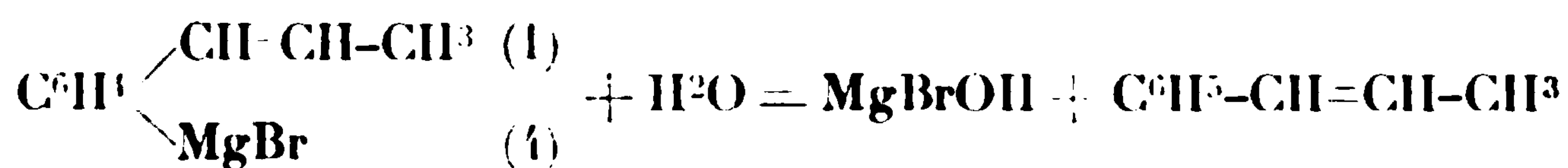
Le contenu du ballon se colore peu à peu en brun, et au bout d'une heure, lorsque la réaction semble arrêtée, on a obtenu une liqueur couleur café absolument comparable, par son aspect, à la solution de bromure de phénylmagnésium.

On constate qu'il reste encore une notable quantité de magnésium n'ayant pas réagi, aussi, au début de ces expériences, pour rendre la transformation aussi complète que possible, je chauffais le mélange à douce ébullition au B.-M. pendant 6 heures.

Le complexe obtenu décolore l'iode à froid, réagit violemment sur l'eau en donnant un abondant précipité de magnésie, et se présente avec tous les caractères d'un magnésien normal.

Après décomposition par l'eau et dissolution de la magnésie dans un acide étendu on obtient, par fractionnement des produits de la réaction :

1° Une portion liquide assez importante, bouillant au voisinage de 68° sous 12 mm.; elle est constituée par du propénylbenzène, produit normal de la réaction :



$$C^6H^4\begin{cases}CH{=}CH{-}CH^3 & (1)\\ MgBr & (4)\end{cases} + H^2O = MgBrOH + C^6H^5{-}CH{=}CH{-}CH^3$$

Le rendement est de 43 0/0 par rapport au rendement théorique.

Analyse. — Matière, 0gr,1263; CO^2, 0gr,4222; H^2O, 0gr,0967. — Trouvé : C 0/0, 91.17; H 0/0, 8.51. — Calculé pour C^9H^{10} : C 0/0, 91.52; H 0/0, 8.47

On a en outre :

$$d_4^7 = 0{,}918, \qquad n_D^7 = 1{,}558$$

Ce carbure fixe le brome très facilement et donne un dibromure fondant à 68°.

Le propénylbenzène a été préparé par un certain nombre de chimistes (1): les constantes physiques trouvées sont les suivantes :

(1) Fittig, *D. ch. G.*, 1873, t. **6**, p. 214. — Kunckell et Dettmar, *D. ch. G.*, 1903, t. **36**, p. 771. — Klages, *D. ch. G.*, 1903, t. **36**, p. 621. — Kunckell, *D. ch. G.*, 1903, t. **36**, p. 3033. — Tiffeneau, *Bull. Soc. chim.*, 1903, t. **29**, p. 1157; *C. R.*, 1904, t. **139**, p. 481. — Barbier et Grignard *Bull. Soc. chim.*, 1904, t. **31**, p. 841.

Auteurs	Point d'ébullition	Densité	Indice de réfraction
Klages........	72-74° sous 15 mm. 174-175° — 730 — .	$d_4^{15} = 0,918$	$n_D^{14} = 1.518$
Kunckell......	65-67° — 10 — . 167-170° — 760 — .	$d^{15} = 0,908$	
Barbier et Grignard.......	173-175° — 730 — .	$d^{15} = 0,918$	$n_D^{15} = 1,5478$

Le point de fusion du dibromure est 66°,5 d'après Fittig et 66-67° d'après Kunckell; Tiffeneau indique 70°;

2° On retrouve une certaine proportion de para-bromo-propénylbenzène inaltéré (10 à 15 0/0 de la quantité initiale);

3° Il reste un résidu important qui. soumis à la distillation, se polymérise en grande partie, en fournissant de 180 à 210° sous 10 mm. une très faible quantité d'un hydrocarbure qui se solidifie par refroidissement.

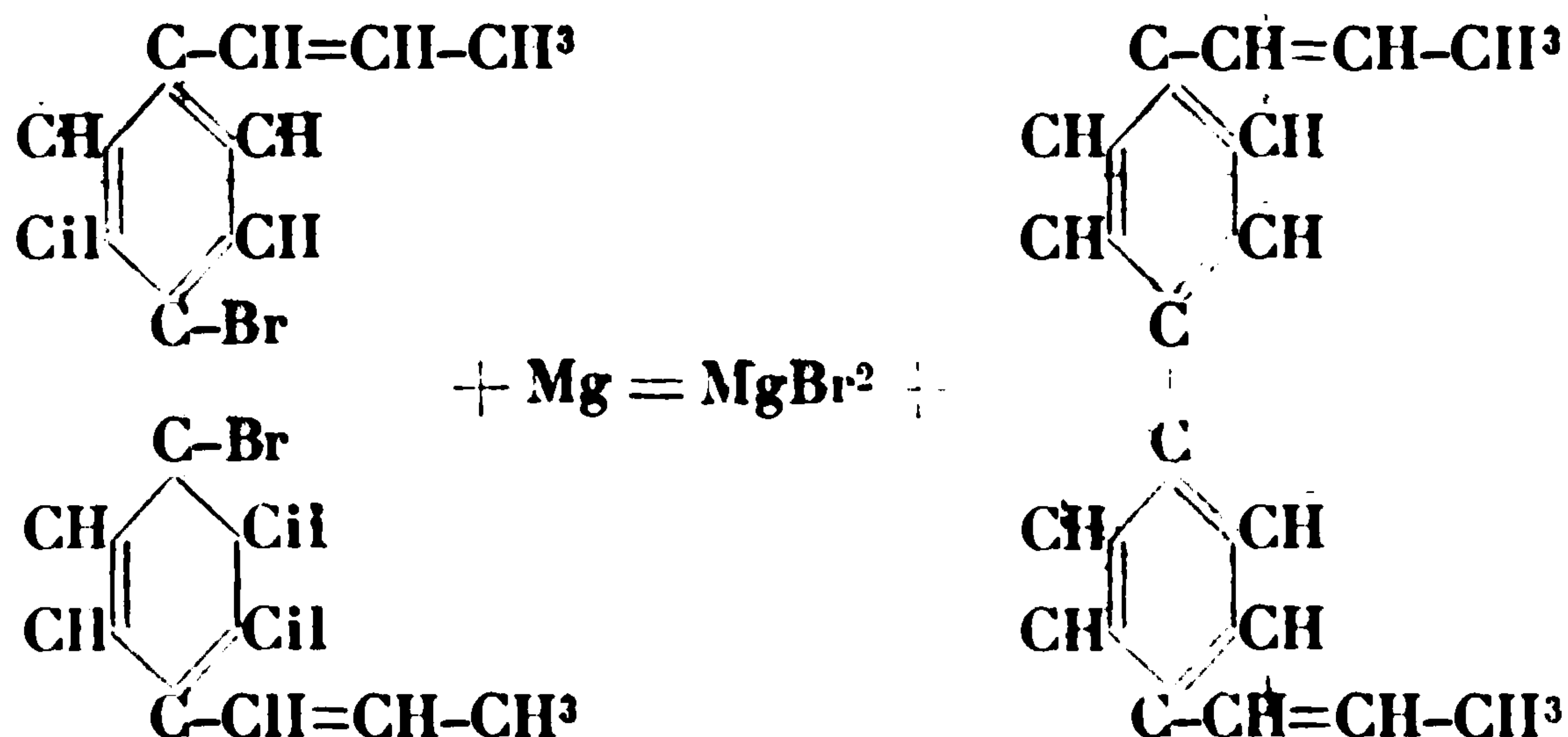
Ce dernier, peu soluble dans l'alcool bouillant, est purifié par cristallisation dans le mélange alcool-benzène; il se présente alors sous forme d'écailles qui se subliment à partir de 165° et fondent au tube capillaire scellé à 185-186°.

On peut isoler ce composé dans de meilleures conditions en évitant sa polymérisation sous l'action de la chaleur. Pour cela, la solution éthérée provenant de la décomposition par l'eau du complexe organo-magnésien est distillée au B.-M jusqu'à élimination complète de l'éther; le liquide résiduel est ensuite placé dans un mélange réfrigérant et abandonné jusqu'à solidification. On filtre à la trompe sur un entonnoir préalablement refroidi et on essore les cristaux obtenus. La partie liquide est refroidie à nouveau et manipulée comme précédemment jusqu'au moment où il ne se produit plus de cristallisation lorsqu'on la maintient dans le mélange réfrigérant.

Le résidu liquide obtenu, débarrassé des traces de para-bromopropénylbenzène qu'il contient, fournit un produit semi-fluide, incristallisable et indistillable, constitué vraisemblablement par un hydrocarbure.

Le produit solide, après une série de cristallisations dans le mélange alcool-benzène, fond nettement à 186°. Il est très peu soluble dans l'alcool, le sulfure de carbone, le chloroforme et l'éther; par contre, le benzène le dissout assez facilement eu donnant une liqueur qui possède uue fluorescence bleue.

C'est vraisemblablement le *p.p'*-dipropényl-diphényle, carbure de duplication provenant de l'élimination de deux atomes de brome aux dépens de deux molécules de para-bromo-propénylbenzène :



En effet, l'analyse donne les résultats suivants : Matière, 0gr,1151 ; CO^2, 0gr,3892 ; H^2O, 0gr,0805. — Trouvé : C 0/0, 92.21 ; H 0/0, 7.77. — Calculé pour $C^{18}H^{18}$: C 0/0, 92.30 : H 0/0, 7.69.

Cryoscopie. — Benzène, 21gr,65 ; matière, 0gr,551 ; abaissement du point de congélation, 0°,56 ; d'où :

$$M = \frac{100 \times 0,551 \times 50}{21,65 \times 0,56} = 227$$

calculé pour $C^{18}H^{18}$: M = 234.

En solution dans une quantité suffisante de chloroforme il absorbe lentement le brome à la température ordinaire, mais la réaction est incomplète et ne permet pas d'isoler un composé défini.

Après avoir été préparé suivant le mode opératoire indiqué, le magnésien a été dosé :

1° Par la méthode de Gilman (2), qui consiste à dissoudre la magnésie, provenant de la décomposition par l'eau d'une partie aliquote du complexe, dans un excès d'acide sulfurique titré et à doser en retour par la soude, en présence de méthylorange comme indicateur, l'excès d'acide ;

2° Par la méthode à l'iode de Job et Reich.

Le résultat fourni par la première méthode implique la transformation du bromure en dérivé magnésien dans une proportion de 70 0/0 ; c'est pour cette raison que, dans une première note relative à ce travail (3), j'indiquais un rendement de 70 0/0 en dérivé magnésien. Mais la méthode de Job et Reich, qui permet de déterminer la teneur en magnésien vrai, n'indique à ce moment qu'un rendement de 44 0/0.

Comment expliquer la différence énorme existant entre les résultats fournis par ces deux dosages qui, dans les cas ordinaires, sont assez concordants ? Faut-il mettre en cause l'oxygène de l'air qui aurait transformé une partie importante du complexe, ou chercher la raison du phénomène dans une réaction secondaire due à la présence d'une liaison éthylénique ?

Dans le but d'éliminer l'action de l'oxygène, j'ai effectué la préparation du complexe dans une atmosphère d'hydrogène, en laissant

(2) GILMAN, *Am. chem. Soc.*, 1923, t. 45, p. 140.
(3) R. QUELET, *C. R.*, 1926, t. 182, p. 1282.

la réaction se poursuivre à la température ordinaire. Des dosages m'ont donné, après des durées de contact progressives, les résultats suivants :

Durée de la réaction	Rendement en magnésien déduit du dosage par la méthode Gilman	Rendement en magnésien déduit du dosage par la méthode Job et Reich
1 heure	38,3 0/0	32,28 0/0
4 heures	60,9	48
6 —	68	52,2
8 —	70,2	53
24 —	71,4	53,5
3 jours	75	55
6 —	75	54,5

Cette même solution, séparée ensuite par décantation du magnésium en excès, a été chauffée à reflux au B.-M. pendant 20 heures, en prenant des précautions pour éviter son oxydation. Après cette opération un nouveau dosage donne :

Dosage de la magnésie....... 74,8 0/0 (pertes par transvasement)
Dosage Job et Reich 47 0/0

Le produit, après décomposition par l'eau, fournit encore du para-bromo-propénylbenzène inaltéré (8 0/0 environ de la quantité initiale) et donne le propénylbenzène avec un rendement de 45 0/0.

De ces faits on peut tirer les conclusions suivantes :

1° La réaction du magnésium sur le para-bromo-propénylbenzène apparaît comme une réaction incomplète, car lorsque l'attaque ne progresse plus, il reste encore près de 10 0/0 de bromure non transformé;

2° L'écart existant entre la proportion de magnésium entré en combinaison et le rendement en magnésien normal n'est pas dû à l'action de l'oxygène; il provient d'une réaction secondaire favorisée par l'élévation de la température. En effet, il suffit de comparer les résultats obtenus d'une part après 6 h. d'ébullition, d'autre part après 8 h. de contact à la température ordinaire; pour une proportion de magnésium entré en combinaison, égale à 70 0/0 dans les deux cas, les rendements en magnésiens diffèrent de près de 10 unités. D'autre part, en chauffant pendant 20 h. à l'abri de l'air une solution titrant 54,5 0/0 en magnésien normal, on voit ce titre s'abaisser à 47 0/0, tandis que la teneur en magnésium combiné ne varie pas sensiblement.

Il me paraît vraisemblable d'admettre que ce phénomène est dû au fait que le magnésien normal formé tout d'abord se condense ensuite partiellement sur lui-même, à la faveur de la double liaison, en donnant un complexe d'addition qui n'est plus un magnésien normal. Ce dernier ne réagit plus sur l'iode lorsqu'on effectue le

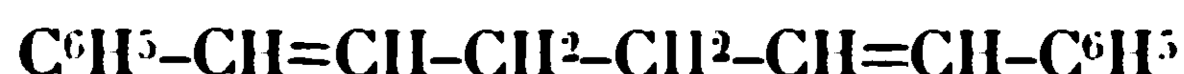
dosage par la méthode de Job et Reich; par contre, traité par l'eau, il se décompose intégralement en libérant le magnésium qu'il contient sous forme de magnésie et en engendrant un hydrocarbure.

Quelle est exactement la constitution de ce complexe? Il est difficile, dans l'état actuel de nos connaissances, de trouver une représentation satisfaisante.

Le seul fait analogue que l'on rencontre dans la littérature chimique est celui que mentionnent Rupe et Bürgin (4) à propos du chlorure de cinnamyle.

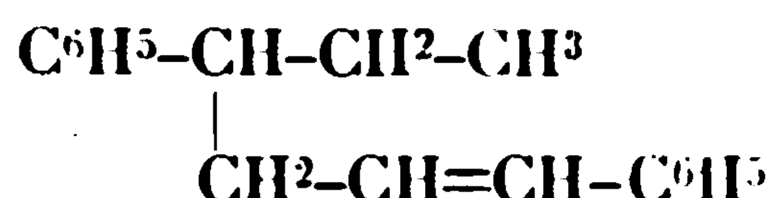
En traitant le chlorure de cinnamyle par du magnésium, préalablement activé avec de l'iode suivant la méthode de Baeyer (5), ces auteurs ont obtenu un produit qui n'est pas un magnésien normal, car il ne réagit ni sur les aldéhydes, ni sur les cétones. Après décomposition par l'eau, ils ont pu isoler deux hydrocarbures :

1° Le 1.6-diphénylhexadiène :

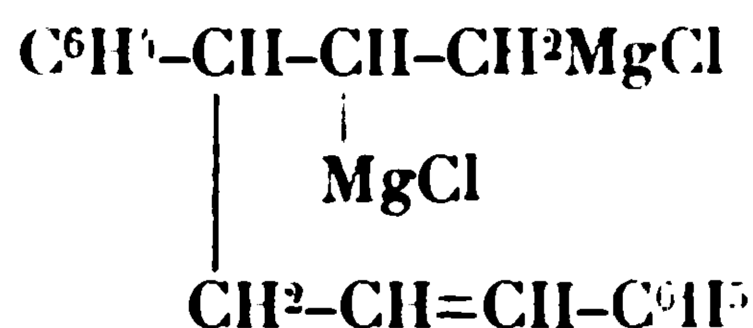


provenant de la duplication du radical cinnamyle. C'est un produit solide, fondant à 82° et dont la solution benzénique possède une fluorescence verte;

2° Le 1.4-diphényl-1-éthylbutène-3 :

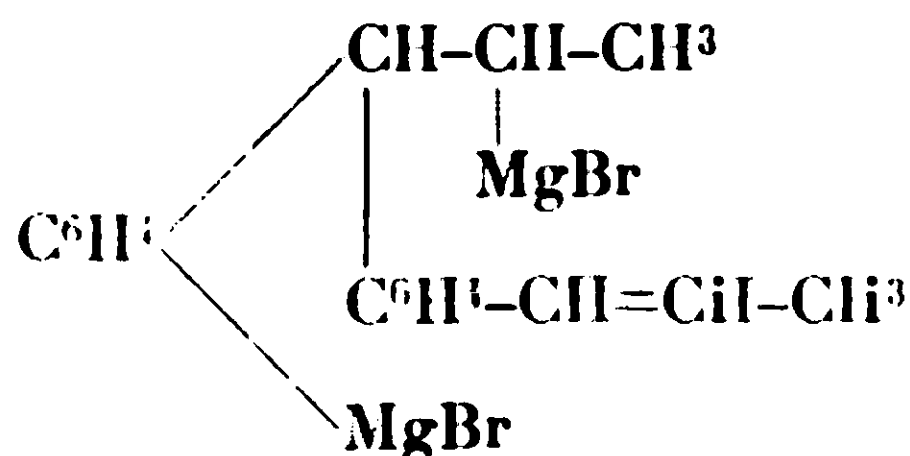


liquide bouillant à 190° sous 11 mm., qui résulterait de l'hydrolyse d'un complexe d'addition formé par fixation d'une molécule du magnésien normal sur la double liaison d'une autre molécule de ce même magnésien, et auquel les auteurs attribuent la formule suivante :



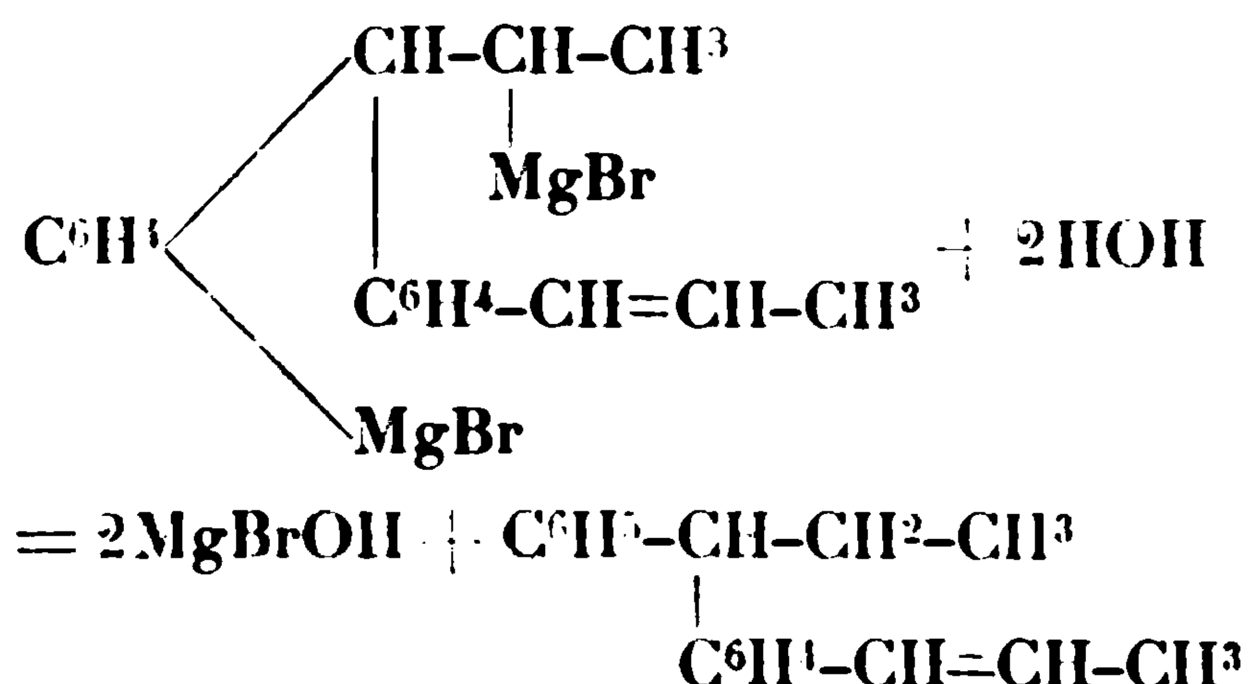
S'il explique la formation, par hydrolyse, du 1.4-diphényl-1-éthylbutène-3, ce mode de représentation ne permet pas de justifier l'inertie du complexe vis-à-vis des aldéhydes et des cétones.

Néanmoins, on peut admettre, pour l'instant, qu'une condensation analogue se produit, dans une certaine mesure, lorsqu'on fait réagir le magnésium sur le para-bromo-propénylbenzène. Il se formerait alors le complexe :



(4) Rupe et Bürgin, *D. ch. G.*, 1910 t. **43**, p. 172.
(5) Baeyer, *D. ch. G.*, 1905, t. **38**, p. 2759.

sans action sur l'iode, mais décomposable par l'eau en donnant la réaction :



Et c'est ce carbure éthylénique, dérivé du diphénylméthane, qui constituerait la partie incristallisable des produits supérieurs de la réaction.

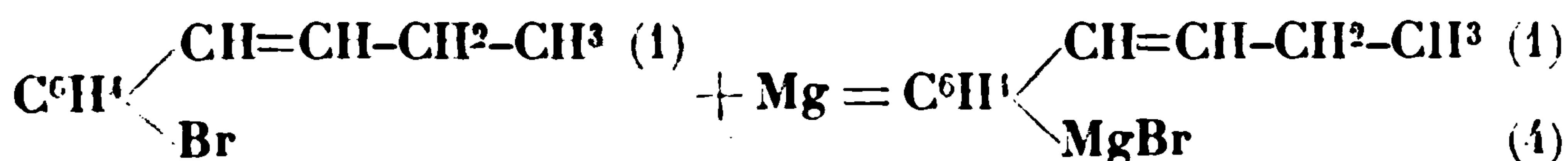
Le fait que ce complexe est sans action sur l'iode semble au premier abord paradoxal; il apparaîtra plus vraisemblable après les considérations suivantes. Si, en effet, les groupements — MgBr du produit d'addition ci-dessus représenté étaient actifs vis-à-vis de l'iode, *a fortiori* les fonctions — MgCl du complexe analogue qui prend naissance dans le cas du chlorure de cinnamyle devraient réagir sur cet halogène. Or, dans ce cas, la vérification est facile, puisqu'il n'existe pas de magnésien normal. J'ai donc refait la préparation de Rupe et Bürgin, en traitant 15 gr. de chlorure de cinnamyle par 2 gr. de magnésium activé. Le dosage du produit par la méthode Job et Reich montre que l'action du complexe sur l'iode est sensiblement nulle, car on trouve un rendement en magnésien voisin de 2 0/0; par contre le dosage de la magnésie après décomposition par l'eau, implique l'entrée en combinaison d'un poids de magnésium égal à 60 0/0 du poids théorique.

Ces résultats, en concordance avec ceux que l'on obtient dans l'action du magnésium sur le para-bromo-propénylbenzène, permettent donc d'affirmer que dans cette dernière réaction il se forme à côté du bromure de para-propényl-phénylmagnésium une certaine proportion d'un complexe d'addition n'ayant de commun avec les organo-magnésiens vrais que sa facile décomposition au contact de l'eau.

Malgré cette complication qui diminue notablement le rendement, la combinaison organo-magnésienne du para-bromo-propénylbenzène est intéressante car elle se prête à toutes les synthèses réalisables avec un magnésien ordinaire.

3° *Action du para-bromo-Δ_1-buténylbenzène sur le magnésium.*

Comme le para-bromo-propénylbenzène, le para-bromo-Δ_1-buténylbenzène réagit sur le magnésium en présence d'éther anhydre et donne comme réaction principale :



L'attaque s'amorce exactement de la même façon que dans le cas du para-bromo-propénylbenzène. Au début elle est assez vive pour maintenir l'éther en ébullition; elle se ralentit au bout de peu de temps et la réaction progresse lentement à la température ordinaire.

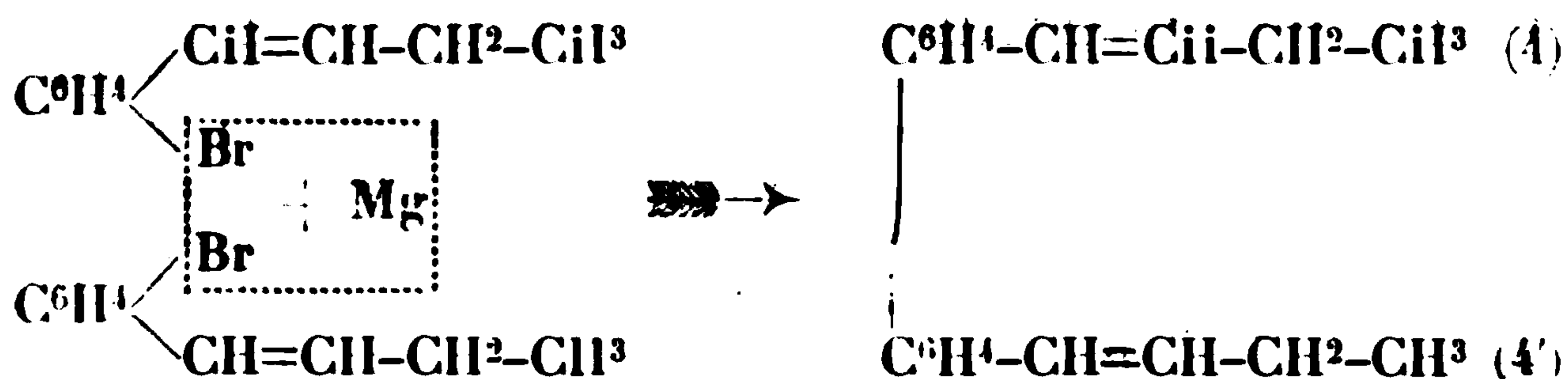
Des dosages effectués sur le complexes après 6 heures d'ébullition donnent les résultats suivants :

Magnésium transformé en magnésie...........	70 0/0
Magnésien normal (méthode Job)..............	37 0/0

Si la préparation a été effectuée à la température ordinaire, en abandonnant le mélange à l'abri de l'oxygène pendant 3 jours, on obtient :

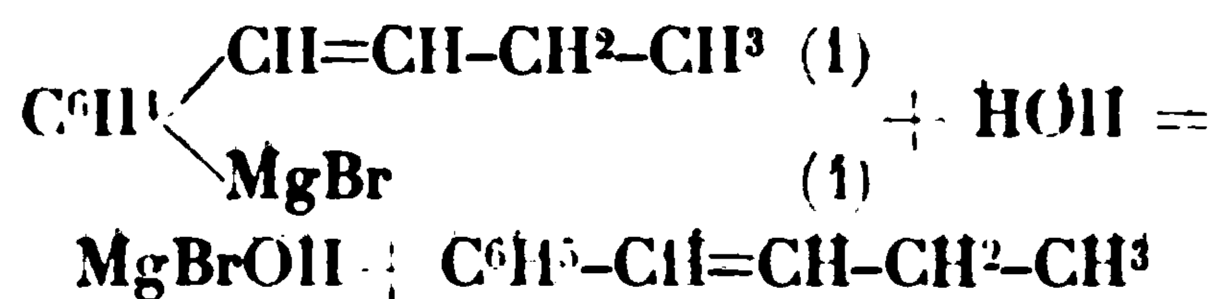
Magnésium entré en combinaison organique...	71 0/0
Magnésien normal..........................	48 0/0

La quantité totale de magnésium entré en réaction dans le premier cas a été trouvée égale à 18gr,8 pour une molécule de para-bromo-Δ_1-buténylbenzène. Comme les 70/100 d'un atome de magnésium, soit 17gr,01, se retrouvent après réaction sous forme de magnésie, on peut en conclure que le reste, soit 1gr,79, correspond à la formation du carbure de duplication :



Après décomposition par l'eau et fractionnement du produit on obtient :

1° Un carbure éthylénique à odeur forte, bouillant à 80° sous 12 mm. C'est le Δ_1-buténylbenzène produit normal de la décomposition par l'eau du bromure de para-Δ_1-butényl-phénylmagnésium :



Analyse. — Matière, 0gr,1337; CO^2, 0gr,4435; H^2O, 0gr,1098. — Trouvé : C 0/0, 90.47; H 0/0, 9.13. — Calculé pour $C^{10}H^{12}$: C 0/0, 90,91; H 0/0, 9,09.

On a en outre :

$$d_4^{11} = 0,907, \quad n_D^{11} = 1,550, \quad \frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{M}{d} = 46,36$$

calculé pour $C^{10}H^{12}$ avec quatre doubles liaisons :

$$R_m = 44,31$$

Traité par le brome, il fournit un dibromure fondant comme l'indique Kunckell (6) à 70°.

D'après Klages (7) qui l'a obtenu à partir de l'éther chlorhydrique du phényl-propylcarbinol, le Δ_1-buténylbenzène présente les constantes suivantes :

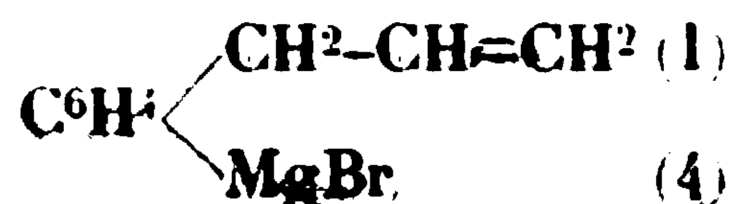
$$Eb_{15} = 89\text{-}90°, \qquad Eb_{760} = 189°$$
$$d_4^{16} = 0{,}9124, \qquad n_D^{16} = 1.541$$

2° Du para-bromo-Δ_1-buténylbenzène inaltéré.

3° Un résidu indistillable, dont je n'ai pas encore entrepris l'étude, qui est constitué vraisemblablement par un mélange du carbure de duplication et du carbure provenant de l'hydrolyse du complexe magnésien d'addition, et de leurs produits de polymérisation.

4° Action du magnésium sur le para-bromo-allylbenzène.

Avec le para-bromo-allylbenzène, on aborde un composé qui diffère des précédents par la position de la double liaison. Cette différence se traduit par une activité plus faible vis-à-vis du magnésium, qui donne encore dans ce cas, mais avec un rendement moins élevé, un dérivé magnésien normal :



Comme dans les cas déjà envisagés, on observe une disproportion flagrante entre le poids de magnésium retrouvé après réaction sous forme de magnésie et le rendement eu dérivé magnésien vrai, phénomène que l'on ne peut justifier qu'en admettant la formation d'un complexe d'addition.

L'amorçage de la réaction est réalisé encore au moyen d'une trace de brome et de bromure d'éthyle, et dans ce cas, comme le para-bromo-allylbenzène est liquide à la température ordinaire, on l'ajoute ensuite directement dans la solution éthérée.

Après 12 heures d'ébullition par chauffage au bain-marie dans une atmosphère d'hydrogène, un dosage par la méthode de Gilman indique que 68 0/0 de la quantité théorique de magnésium est entré en combinaison organique; par un dosage à l'iode, on ne trouve que 36 0/0 de magnésien vrai.

En laissant la réaction se poursuivre à la température ordinaire, cette limite de 68 0/0 n'est guère dépassée et, après trois jours de contact, le dosage Job indique la présence du magnésien dans une proportion de 40 0/0 par rapport à la théorie.

Après décomposition par l'eau et élimination de l'éther, une distillation fournit :

De l'allylbenzène : liquide à odeur forte, bouillant au voisinage de 154° à la pression de 730 mm,

Analyse. — Matière, 0gr,154; CO^2, 0gr,514; H^2O, 0gr,1183. — Trouvé : C 0/0, 91,03; H 0/0, 8,54. — Calculé pour C^9H^{10} : C 0/0, 91,52; H 0/0, 8,47.

(6) Kunckell et Siecke, *D. ch. G.*, 1903, t. 36, p. 774.
(7) Klages, *D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 2312.

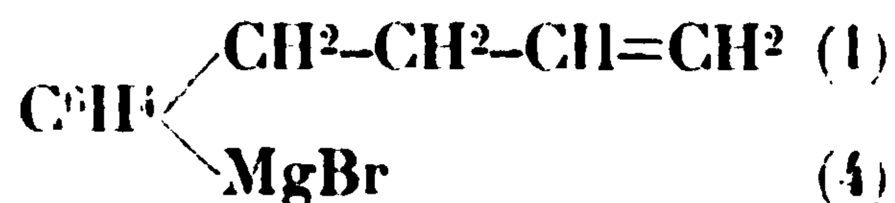
L'allylbenzène avait été obtenu dès 1873 par l'action du zinc sur un mélange de bromure d'allyle et de benzène (8); après la découverte des combinaisons organo-magnésiennes, il a pu être préparé commodément par condensation du bromure ou de l'iodure d'allyle avec le magnésien du bromobenzène (9).

2° Du para-bromo-allylbenzène n'ayant pas réagi (environ 20 0/0).

3° Un résidu indistillable et incristallisable constitué par les produits dérivant des deux réactions secondaires déjà envisagées dans les cas précédents.

5° *Action du magnésium sur le para-bromo-Δ_3-buténylbenzène.*

Bien que la réaction soit très lente et ne se produise dans de bonnes conditions qu'à la température d'ébullition de l'éther, on peut, en faisant agir le magnésium sur le para-bromo-Δ_3-buténylbenzène, obtenir le magnésium normal :



La réaction, amorcée par chauffage au bain-marie en présence d'une petite quantité de bromure d'éthylmagnésium, se poursuit très lentement à la température ordinaire. Dans l'éther bouillant, elle est plus rapide et, au bout de 10 heures de chauffage, on obtient par dosage les résultats suivants :

Dosage de la magnésie...........	60 0/0
Dosage à l'iode...................	32 0/0

Il se produit donc le même phénomène que dans les cas déjà envisagés, et une proportion importante de magnésium est immobilisée dans une combinaison inactive vis-à-vis de l'iode.

Le complexe décomposé par l'eau fournit les produits suivants :

1° Du Δ_3-buténylbenzène Eb. : 65° sous 12 mm.

Analyse. — Matière, 0gr,1242 ; CO^2, 0gr,4116 ; H^2O, 0gr,1022. — Trouvé : C 0/0, 90,39 ; H 0/0, 9,15. — Calculé pour $C^{10}H^{12}$: C 0/0, 90,91 ; H 0/0, 9,09.

Ce composé, obtenu d'abord par Aronheim (10), a été ensuite préparé par Riiber (11) et André (12) à partir du bromure ou de l'iodure d'allyle et du chlorure de benzylmagnésium. D'après Riiber le point d'ébullition serait 64° sous 10 mm. ; André indique 73-76° sous 16 mm.

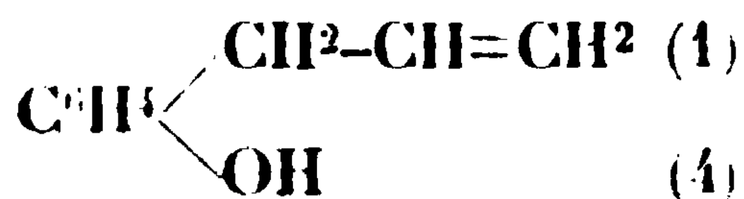
2° Du para-bromo-Δ_3-buténylbenzène non transformé.

3° Un résidu indistillable, se présentant sous forme d'une résine vitreuse qui doit contenir surtout des produits de polymérisation de carbures résultant d'une condensation plus avancée.

(8) CHOJNACKI, *C. R.*, 1873, t. **76**, p. 1413.
(9) TIFFENEAU, *Bull. Soc. chim.*, 1903, t. **29**, p. 1157. — BARBIER et GRIGNARD, *Bull. Soc. chim.*, 1904, t. **31**, p. 841.
(10) ARONHEIM, *Lieb. Ann.*, 1874, t. **171**, p. 219.
(11) RIIBER, *D. ch. G.*, 1911, t. **44**, p. 2391.
(12) ANDRÉ, *Bull. Soc. chim.*, 1911, t. **9**, p. 193.

V. — Synthèses au moyen du bromure de para-allyl-phényl-magnésium.

Condensation avec l'oxygène, synthèse du para-allylphénol (Chavicol).



Le magnésien obtenu après deux jours de contact à la température ordinaire, à partir de 40 gr. de para-bromo-allylbenzène, de 4gr,5 de magnésium et de 100 cc. d'éther, est décanté dans une éprouvette mince placée dans un mélange réfrigérant. On fait barboter dans la solution un courant d'oxygène sec, en brassant la masse de temps en temps.

Lorsque l'absorption est terminée, on décompose sur de la glace pilée; la magnésie est dissoute dans HCl dilué, et la solution éthérée, lavée d'abord à l'eau, est ensuite épuisée à plusieurs reprises par de la soude à 2 0/0.

Les liqueurs alcalines réunies sont sursaturées par addition d'HCl à 1/5, et le produit huileux qui se sépare est extrait par l'éther, lavé et séché sur du sulfate de sodium.

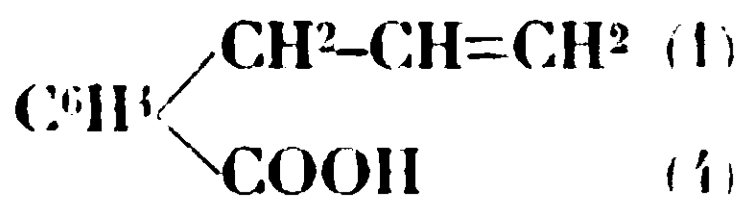
Par distillation, on isole 5 gr. de para-allylphénol bouillant vers 120° sous 12 mm. et à 235° sous la pression de 732 mm.

Analyse. — Matière, 0gr,187, CO^2, 0gr,5486 ; H^2O, 0gr,1265. — Trouvé : C 0/0, 80,01 ; H 0/0, 7,52. — Calculé pour $C^9H^{10}O$: C 0/0, 80,59 ; H 0/0, 7,46.

En solution aqueuse, ce phénol donne une coloration bleue avec le chlorure ferrique.

La synthèse du para-allylphénol a été réalisée déjà par Grignard (13) qui a obtenu ce corps avec un rendement de 50 0/0 en dédoublant l'estragol au moyen d'un organo-magnésien aliphatique.

Condensation avec l'anhydride carbonique, synthèse de l'acide para-allyl-benzoïque.



Le magnésien, séparé du magnésium en excès, est placé dans une éprouvette entourée d'un mélange réfrigérant, et traité par un courant de gaz carbonique sec.

Le liquide ne tarde pas à se séparer en deux parties : une couche opaque et visqueuse occupant le fond de l'éprouvette, au-dessus une liqueur éthérée qui se décolore au fur et à mesure que la réaction progresse.

Lorsque l'absorption est terminée, on verse le contenu du tube sur de la glace pilée et on dissout la magnésie dans de l'acide chlorhydrique dilué.

La solution éthérée, isolée par décantation, est épuisée à plusieurs

(13) Grignard, *C. R.*, 1910, t. 151, p. 322.

reprises avec de la soude à 2 0/0 ; les liqueurs alcalines réunies sont sursaturées par HCl au 1/5. Le liquide huileux qui se sépare ne tarde pas à se solidifier ; on le recueille alors par filtration et on l'essore à la trompe.

L'acide obtenu, très soluble dans les liquides organiques, d'où il cristallise difficilement, est purifié par dissolution dans une quantité suffisante d'eau bouillante. Il se présente alors sous forme de minces paillettes fondant à 104-105°. Le rendement est de 25 0/0.

Analyse. — Matière, 0gr,212 ; CO^2, 0gr,5738 ; H^2O, 0gr,119. — Trouvé : C 0/0, 73,81 ; H 0/0, 6,23. — Calculé pour $C^{10}H^{10}O^2$: C 0/0, 74,07 ; H 0/0, 6,17.

Il donne avec les bases alcalines des sels très solubles dans l'eau. Son sel d'argent, insoluble dans l'eau froide, est légèrement soluble dans l'eau bouillante et cristallise par refroidissement en aiguilles rosées. Un dosage d'argent effectué sur ce dernier donne les résultats suivants : matière, 0gr,2285 ; Ag, 0gr,0910. — Trouvé : Ag 0/0, 39,82. — Calculé pour $C^{10}H^9O^2Ag$: Ag 0/0, 40,14.

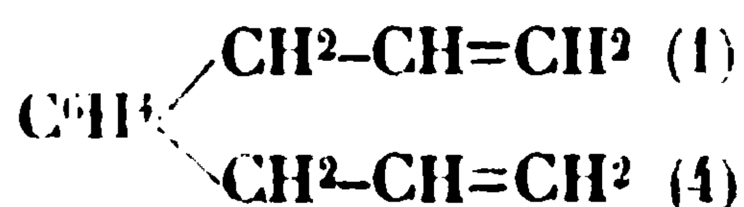
Dérivé dibromé.



L'acide para-allylbenzoïque, en dissolution dans le chloroforme, fixe instantanément le brome à la température ordinaire. Le dérivé bromé qui prend naissance, très peu soluble dans le chloroforme, précipite au bout de quelques instants. On l'isole par filtration et, après l'avoir essoré, on le purifie par cristallisations successives dans l'alcool. Il se présente sous forme d'aiguilles plates fondant à 154°.

Analyses. — 1° Matière, 0gr,1645 ; AgBr, 0gr,1923. — 2° Matière, 0gr,2185 ; CO^2, 0gr,2990 ; H^2O, 0gr,052. — Trouvé : Br 0/0, 49,60 ; C 0/0, 37,32 ; H 0/0, 3,15. — Calculé pour $C^{10}H^{10}O^2Br^2$: Br 0/0, 49,68 ; C 0/0, 37,27 ; H 0/0, 3,11.

Condensation avec le bromure d'allyle,
synthèse du para-di-allylbenzène.



Au magnésien obtenu suivant le mode opératoire indiqué, à partir de 40 gr. de para-bromo-allylbenzène on ajoute, goutte à goutte, 20 gr. de bromure d'allyle dissous dans trois fois son volume d'éther anhydre.

Lorsque l'introduction du bromure est terminée, on chauffe au bain-marie pendant une demi-heure ; le complexe est ensuite décomposé par l'eau ; la solution éthérée, décantée et lavée, est séchée sur du chlorure de calcium.

Après élimination de l'éther, on distille sous pression réduite et on recueille le liquide qui passe de 90 à 100° sous 12 mm. Ce der-

nier est constitué par un mélange de di-allylbenzéne et de para-bromo-allylbenzène. Les points d'ébullition de ces deux dérivés étant très voisins il faut, pour obtenir le para-di-allylbenzène pur, faire subir au mélange un traitement qui élimine le para-bromo-allyibenzène.

Dans ce but, le produit de la réaction est introduit dans un ballon contenant 75 cc. de toluène et 3 gr. de sodium réduit en fines particules par une agitation énergique effectuée à chaud. Une réaction assez vive se déclare, qui transforme le para-bromo-allylbenzène en produits à point d'ébullition élevé : on la complète en chauffant à reflux pendant une heure environ.

Le produit obtenu après filtration et élimination du solvant est distillé sous pression réduite; on isole 10 gr. d'un liquide ne contenant plus trace de brome, dont le point d'ébullition très fixe est 94° sous 12 mm.

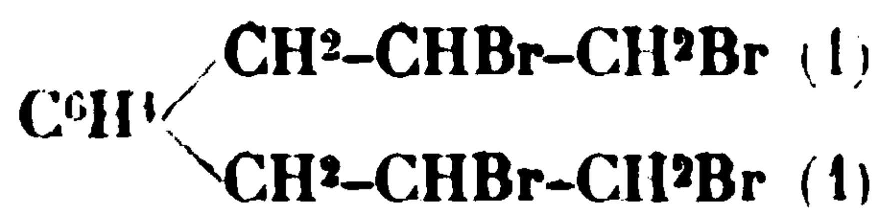
Analyse. — Matière, $0^{gr},2158$; CO^2, $0^{gr},7168$; H^2O, $0^{gr},1724$. — Trouvé : C 0/0, 90,80 ; H 0/0, 8,90. — Calculé pour $C^{12}H^{14}$: C 0/0, 91,13 ; H 0/0, 8,86.

Le para-di-allylbenzène est un liquide incolore, très mobile, possédant une odeur agréable anisée. Il présente les constantes suivantes :

$$d_4^{14} = 0{,}915, \quad n_D^{11} = 1{,}526, \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\,\frac{M}{d} = 53{,}00$$

calculé pour $C^{12}H^{14}$ avec cinq doubles liaisons ; $R_m = 53{,}08$.

Dérivé tétrabromé.

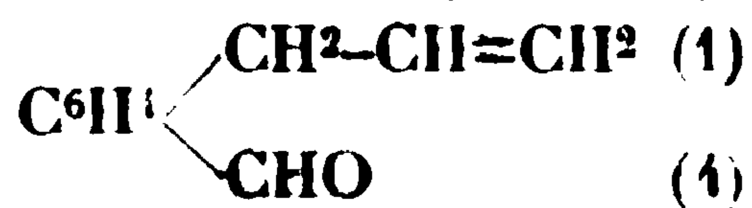


Dans $4^{gr},7$ de para-di-allylbenzène dissous dans 15 cc. de chloroforme, on ajoute par petites portions et en refroidissant $3^{gr},2$ de brome dilué également dans uue petite quantité de chloroforme. La réaction, très vive au début, se ralentit lorsque les trois quarts environ de l'halogène ont été introduits ; la décoloration du liquide demande alors quelques instants. Pour terminer, on abandonne le mélange à la lumière pendant 1/2 heure, puis on chasse par distillation sous pression réduite le solvant et l'excès de brome.

Le produit, qui ne tarde pas à se solidifier, est purifié par cristallisation dans l'alcool. Je l'ai obtenu en fins cristaux fondant à 109°.

Analyse. — 1° Matière, $0^{gr},150$; AgBr, $0^{gr},236$. — 2° Matière, $0^{gr},3017$; CO^2, $0^{gr},3351$; H^2O, $0^{gr},0801$. — Trouvé : Br 0/0, 66,95 : C 0/0, 30,29 ; H 0/0, 2,95. — Calculé pour $C^{12}H^{14}Br^4$: Br 0/0, 66,93 ; C 0/0, 30,13 ; H 0/0, 2,92.

Condensation avec l'orthoformiate d'éthyle, synthèse de l'aldéhyde para-allylbenzoïque.



Au magnésien du para-bromo-allylbenzène préparé avec 1/4 de molécule de réactif, et séparé par décantation du magnésium en excès, on ajoute 25 gr. d'orthoformiate d'éthyle.

La réaction est peu vive, aussi pour la favoriser on chauffe au bain-marie pendant 6 heures.

Le produit obtenu est décomposé par de l'eau glacée, la magnésie est ensuite dissoute par addition d'une quantité juste suffisante d'acide chlorhydrique dilué.

La liqueur décantée, après élimination du solvant, est chauffée au bain-marie pendant 1/4 d'heure avec son volume d'acide chlorhydrique au 1/5, dans le but de réaliser l'hydrolyse de l'acétal.

L'huile obtenue est lavée à l'eau, décantée, puis agitée avec du bisulfite de sodium à 36° B. La combinaison bisulfitique se sépare sous forme cristalline au bout de quelques heures ; on l'essore, on la lave à l'éther et on la décompose par ébullition avec une solution aqueuse de carbonate de sodium.

On isole l'aldéhyde sous forme d'un liquide mobile, à odeur forte de punaise, bouillant à 113° sous 12 mm. Le rendement est de 12 0/0 ; il est plus faible lorsqu'on effectue la condensation au sein du toluène bouillant comme l'a conseillé Bodroux (14) pour ce genre de synthèses dont il est l'auteur.

Analyse. — Matière, 0gr,1977 ; CO^2, 0gr,5927 ; H^2O, 0gr,1224. — Trouvé : C 0/0, 81,76 ; H 0/0, 6,88. — Calculé pour $C^{10}H^{10}O$: C 0/0, 82,19 ; H 0/0, 6,84.

On a en outre :

$$d_4^{15} = 0,1015, \quad n_D^{15} = 1,555, \quad \frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{M}{d} = 46,13$$

calculé pour $C^{10}H^{10}O$ avec 4 doubles liaisons : $R_m = 44,32$.

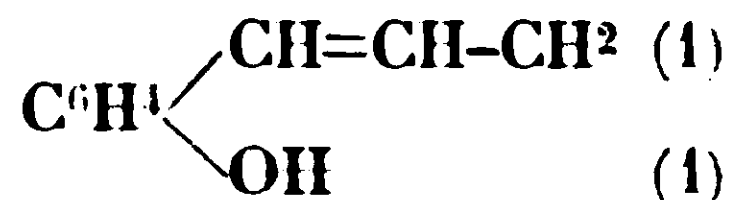
L'aldéhyde para-allylbenzoïque fixe énergiquement le brome à froid ; le dérivé formé distille en se décomposant partiellement vers 193-195° sous 15 mm.

Elle s'oxyde rapidement à l'air et devient de plus en plus visqueuse.

Traitée par le chlorhydrate de semi-carbazide suivant la technique classique, elle fournit une semi-carbazone qui cristallise dans l'alcool en paillettes fusibles à 197°.

VI. — Synthèses au moyen du bromure de para-propényl-phénylmagnésium.

Para-propényl-phénol-(para-anol).



Le magnésien obtenu à partir de 40 gr. de para-bromo-propénylbenzène et de 4gr,5 de magnésium, est décanté dans une éprouvette en verre mince entourée d'un mélange réfrigérant, puis traité par un lent courant d'oxygène sec.

Lorsque l'absorption est terminée, la masse, formée par un liquide très légèrement coloré surmontant un magma brun, est

(14) Bodroux, *Bull. Soc. chim.*, 1904, t. 31, p. 585.

décomposée sur de la glace pilée. Après dissolution de la magnésie par addition d'acide chlorhydrique étendu, on lave à l'eau la liqueur éthérée et on l'épuise à plusieurs reprises avec de la soude à 2 0/0. Les liqueurs alcalines, réunies, sont ensuite neutralisées par HCl, ce qui provoque la séparation d'une huile à odeur de phénol, se solidifiant assez rapidement.

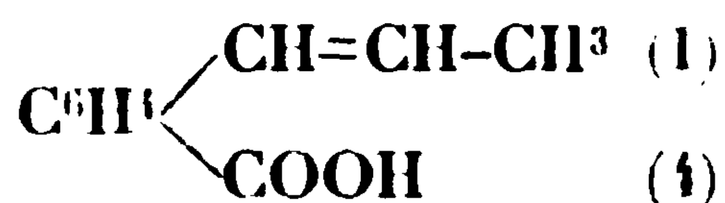
Le produit insolubilisé est extrait à l'éther ; la liqueur obtenue est séchée sur du sulfate de sodium et distillée sous pression réduite. On obtient ainsi 5 à 6 gr. de para-propénylphénol bouillant à 136-137° sous 12 mm., et cristallisant en paillettes fusibles à 93°.

Analyse. — Matière, 0gr,1785 ; CO^2, 0gr,4766 ; H^2O, 0gr,1211. — Trouvé : C 0/0, 80,11 ; H 0/0, 7,54. — Calculé pour $C^9H^{10}O$: C 0/0, 80,59 ; H 0/0, 7,46.

L'anol doit son nom à Ladenbourg (15) qui obtint ce phénol dès 1869, en chauffant l'anéthol avec de la potasse, au voisinage de 230°. La réaction, qui donne de très faibles rendements, fut reprise plus tard par Stoermer et Kahler (16) ; ces auteurs, en opérant avec de la potasse alcoolique, réussirent à isoler le para-anol dans de meilleures conditions.

La synthèse du para-propénylphénol a été réalisée par Béhal et Tiffeneau (17) à partir de l'aldéhyde para-oxybenzoïque. Le procédé consiste à traiter l'aldéhyde para-oxybenzoïque par un excès d'iodure d'éthylmagnésium ; il se forme d'abord un complexe dérivé du para-oxyphénylpropylcarbinol, mais ce dernier, chauffé en présence de l'excès de magnésien, se déshydrate en fournissant le phénol éthylénique avec un rendement voisin de 25 0/0.

Acide para-propénylbenzoïque.



Dans la solution magnésienne, refroidie au voisinage de 0°, on fait barboter un courant assez lent de gaz carbonique sec. La réaction se traduit par l'apparition d'une masse gélatineuse brunâtre qui tombe au fond du récipient dans lequel on opère. On reconnaît que la transformation est complète lorsque la solution éthérée surmontant le magma brun est devenue complètement incolore.

On fait alors tomber le produit de la condensation sur de la glace pilée puis, après décomposition, on acidule par HCl. Après dissolution de la magnésie il reste un important précipité blanc, très peu soluble dans l'éther et la benzine, constitué par de l'acide para-propénylbenzoïque. Ce précipité isolé par filtration est dissous dans de la soude étendue.

La liqueur éthérée, séparée par décantation, est épuisée par de la soude et les liqueurs alcalines, réunies à celle qui a servi à

(15) Ladenbourg, *Lieb. Ann.*, supplément, 1869, t. 8, p. 88 ; *D. ch. G.*, 1869, t. 2, p. 371 ; *Bull. Soc. chim.* (2), t. 13, p. 271.
(16) Stoermer et Kahlert, *D. ch. G.*, 1901, t. 34, p. 1812.
(17) Béhal et Tiffeneau, *Bull. Soc. chim.*, 1908, t. 3, p. 301.

dissoudre le précipité, sont neutralisées par de l'acide chlorhydrique.

Le précipité blanc qui se sépare aussitôt est recueilli sur un filtre, lavé et séché ; dissous ensuite dans l'acide acétique bouillant, il cristallise par refroidissement en paillettes brillantes.

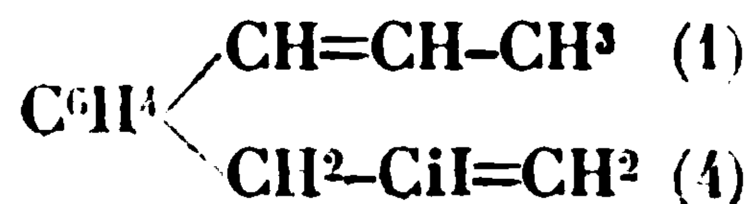
Après plusieurs cristallisations, il fond à 215° et se sublime à partir de 190°. Le rendement est de 30 0/0.

Analyse. — Matière, 0gr,1975 ; CO^2, 0gr,5351 ; H^2O, 0gr,1107. — Trouvé : C 0/0, 73 90; H 0/0, 6,22. — Calculé pour $C^{10}H^{10}O^2$: C 0/0, 74,07 ; H 0/0, 6,17.

Les sels alcalins de cet acide sont très solubles dans l'eau ; il fournit un sel d'argent légèrement soluble dans l'eau bouillante et cristallisant par refroidissement en fines aiguilles. Un dosage d'argent effectué sur ce dernier donne les résultats suivants : Matière, 0gr,1143 ; Ag, 0gr,0155. Trouvé : Ag 0/0, 39,80. — Calculé pour $C^{10}H^9O^2Ag$: 40.14.

C'est donc bien à l'acide para-propénylbenzoïque que l'on a affaire ; cependant, à l'encontre de son isomère allylé, il fixe lentement le brome à la température ordinaire, et il ne m'a pas été possible d'isoler le dérivé bromé correspondant.

Para-propényl-allylbenzène


C^6H^4 CH=CH-CH^3 (1) / CH^2-CH=CH^2 (4)

La condensation effectuée dans les conditions indiquées à propos du para-di-allylbenzène, à partir de 1/5 de molécule de bromure de para-propényl-phénylmagnésium et de 20 gr. de bromure d'allyle fournit un liquide passant de 105 à 110° sous 12 mm. constitué par un mélange de para-propényl-allylbenzène et de para-bromo-propénylbenzène.

Ce mélange traité par 2 gr. de sodium, dans 75 cc. de toluène bouillant, donne 10 gr. environ de para-propénylallylbenzène pur bouillant à 107-108° sous 11 mm.

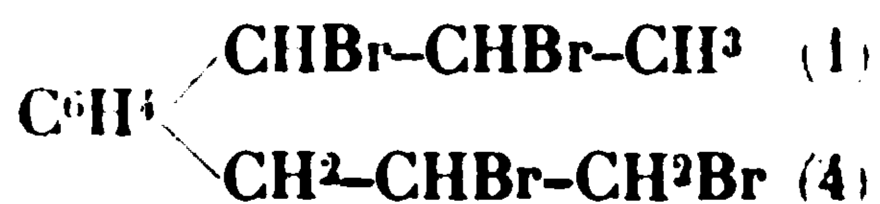
Analyse. — Matière, 0gr,2252 ; CO^2, 0gr,7491 ; H^2O, 0gr,1813. — Trouvé : C 0/0, 90,72 ; H 0/0, 8,95. — Calculé pour $C^{12}H^{14}$: C 0/0, 91,93; H 0/0, 8,86.

Liquide incolore, à odeur pénétrante rappelant celle de l'anis étoilé, le para-propényl-allylbenzène présente les constantes suivantes :

$$d_4^{11} = 0,918, \quad n_D^{11} = 1,559, \quad \frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{M}{d} = 55,56$$

calculé pour $C^{12}H^{14}$ avec cinq doubles liaisons : $R_m = 53,08$.

Dérivé tétrabromé


C^6H^4 CHBr-CHBr-CH^3 (1) / CH^2-CHBr-CH^2Br (4)

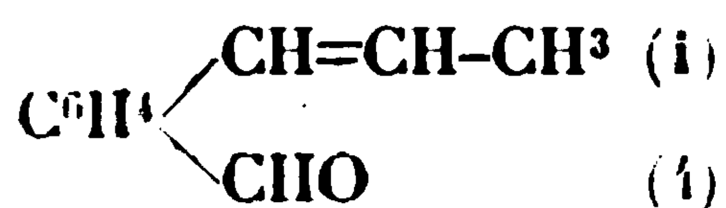
Ce dérivé s'obtient facilement en traitant, au sein du chloroforme, le para-propénylbenzène par une quantité juste suffisante

de brome. Au début de l'opération, la réaction est instantanée ; lorsqu'on a employé la moitié du brome, la fixation devient plus lente ; on arrive cependant à faire entrer en combinaison un poids d'halogène très voisin de celui que fait prévoir la théorie.

Le produit, débarrassé du chloroforme et de l'excès de brome, se solidifie au bout de quelques jours ; on le purifie par cristallisation dans l'alcool. Il se présente sous forme de paillettes fusibles à 73°.

Analyse. — 1° Matière, 0gr,185 ; AgBr, 0gr,2894. — 2° Matière, 0gr,2895 ; CO^2, 0gr,3229 ; H^2O, 0gr,0765. — Trouvé : Br 0/0, 66,58 ; C 0/0, 30,42 ; H 0/0, 2,94. — Calculé pour $C^{10}H^{10}Br^4$: Br 0/0, 66,93 ; C 0/0, 30.13 ; C 0/0, 2,92.

Aldéhyde para-propénylbenzoïque



Le complexe préparé avec 50 gr. de parapropénylbenzène et 5 gr. de magnésium est, après décantation dans un ballon de 250 cc. additionné de 25 gr. d'orthoformiate d'éthyle et chauffé à reflux pendant 6 heures.

Le produit est ensuite traité suivant le mode opératoire décrit à propos de la synthèse de l'aldéhyde para-allylbeuzoïque, et l'aldéhyde est isolée par l'intermédiaire de sa combinaison bisulfitique.

Celle-ci, décomposée par ébullition avec une solution aqueuse de carbonate de sodium, fournit un liquide incolore, à odeur agréable, s'oxydant rapidement à l'air, et bouillant à 132° sous 17 mm. Le rendement est de 15 0/0.

Analyse. — Matière, 0gr,208 ; CO^2, 0gr,6238 ; H^2O, 0gr,1293. — Trouvé : C 0/0, 81,79 ; H 0/0, 6,91. — Calculé pour $C^{10}H^{10}O$: C 0/0, 82,19 ; H 0/0, 6.84.

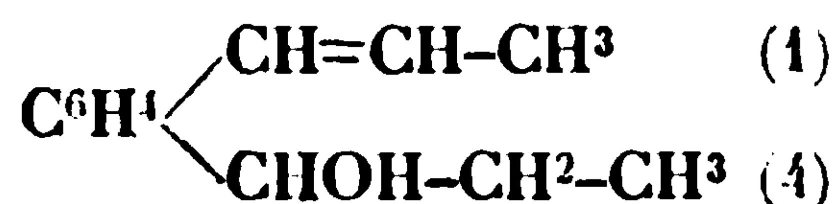
On a en outre :

$$d_4^{11} = 1{,}044, \quad n_D^{11} = 1{,}607, \quad \frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{M}{d} = 48{,}29$$

calculé pour $C^{10}H^{10}O$ avec trois doubles liaisons : $R_m = 44{,}32$.

L'aldéhyde para-propénylbenzoïque fournit une semi-carbazone cristallisant dans l'alcool en fines aiguilles qui fondent à 230° sur le bloc Maquenne.

Para-propényl-phényléthylcarbinol



Le bromure de para-propényl-phénylmagnésium, comme tous les magnésiens éthyléniques envisagés dans ce mémoire, réagit énergiquement sur les aldéhydes et donne lieu à la transformation habituelle conduisant aux alcools correspondants.

Avec le trioxyméthylène, on obtient avec un faible rendement un

alcool primaire : dans le cas de l'aldéhyde ordinaire, l'alcool secondaire formé se sépare difficilement du para-propénylbenzène n'ayant pas réagi, par suite de l'écart assez faible existant entre les points d'ébullition de ces deux dérivés. Aussi, j'ai choisi comme exemple pour ces condensations la synthèse du para-propényl-phényl-éthylcarbinol.

Ce dernier déshydraté par l'anhydride phosphorique permet d'autre part, de préparer le para-dipropénylbenzène, isomère des para-di-allylbenzène et para-propényl-allylbenzène obtenus précédemment.

Mode opératoire. — Le magnésien préparé avec 50 gr. de para-bromo-propénylbenzène et 5 gr. de magnésium est décanté dans un ballon de 250 cc. placé dans un mélange réfrigérant. On ajoute ensuite, goutte à goutte, en agitant de temps en temps, 16 gr. d'aldéhyde propylique dissous dans trois fois son volume d'éther. Au début, la réaction est vive; elle se traduit par un bruissement assez fort, et il apparaît au coutact des deux liquides des flocons blancs qui se dissolvent par agitation.

L'addition de l'aldéhyde étant terminée, on abandonne le mélange du soir au lendemain, pour permettre à la réaction de se parfaire.

Le contenu du ballon, constitué par une liqueur peu colorée recouvrant une couche visqueuse brune, est jeté sur de la glace pilée et traité par une solution glacée de chlorure d'ammonium jusqu'à dissolution de la magnésie.

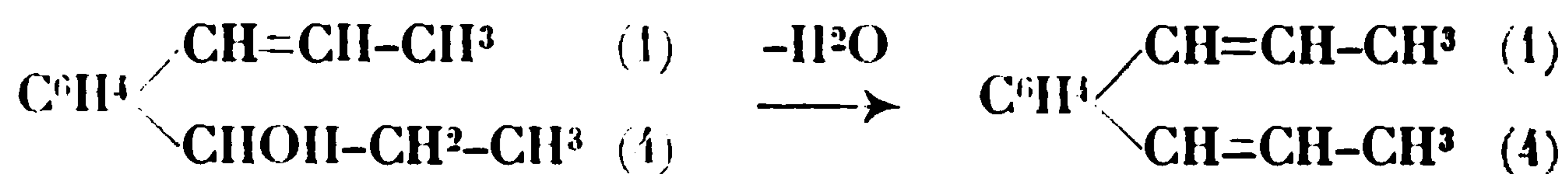
De la solution éthérée, lavée, puis séchée sur du sulfate de sodium, on retire une faible quantité de propénylbenzène, du para-bromo-propénylbenzène inaltéré, puis un mélange de para-bromo-propénylbenzène et du carbure provenant de la déshydratation d'une partie du carbinol, et enfin une portion bouillant de 138 à 145° sous 11 mm. qui se solidifie par refroidissement.

Cette dernière, par une nouvelle rectification, fournit 10 gr. environ de para-propénylphényléthylcarbinol passant à 143-145° sous 11 mm. et cristallisant dans l'alcool en aiguilles fusibles à 57°.

Analyse. — Matière, $0^{gr},1975$; CO^2, $0^{gr},591$; H^2O, $0^{gr},1623$. — Trouvé : C 0/0, 81,61 ; H 0/0, 9,13. — Calculé pour $C^{12}H^{16}O$: C 0/0, 81,81 ; H 0/0, 9,09.

La phényluréthane correspondante cristallise en longues aiguilles fondant à 235-236°.

Déshydratation du para-propényl-phényléthylcarbinol : para-dipropénylbenzène.



$$C^6H^4\begin{cases}CH=CH-CH^3 & (1)\\ CHOH-CH^2-CH^3 & (4)\end{cases} \xrightarrow{-H^2O} C^6H^4\begin{cases}CH=CH-CH^3 & (1)\\ CH=CH-CH^3 & (4)\end{cases}$$

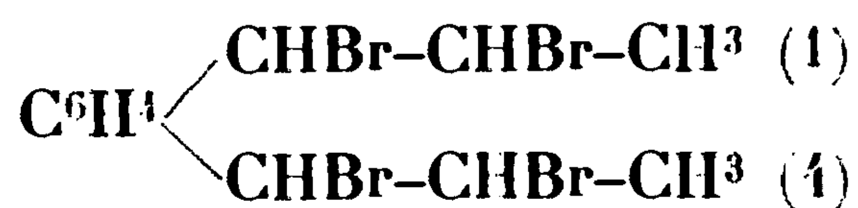
Dans une solution benzénique de para-propényl-phényléthylcarbinol on ajoute peu à peu, en agitant, de l'anhydride phosphorique pris en léger excès, puis on chauffe à reflux au bain-marie pendant deux heures.

La solution benzénique, séparée par décantation des produits d'hydratation de l'anhydride phosphorique, est lavée, puis séchée sur du chlorure de calcium. On en retire, par distillation, un carbure bouillant à 123-125° sous 12 mm. et se solidifiant par refroidissement. Il possède l'odeur anisée caractéristique des carbures benzéniques propénylés; dissous dans l'alcool chaud, il cristallise en fines paillettes fondant à 63-64°.

Analyse. — Matière, 0gr,2086; CO^2, 0gr,6954; H^2O, 0gr,1676. — Trouvé : C 0/0, 90,92: H 0/0, 8,93. — Calculé pour $C^{12}H^{14}$: C 0/0, 91,13; H 0/0, 8,86.

Ce carbure est bien le para propényl-benzène car, oxydé à froid par du permanganate à 5 0/0 en solution hydroalcoolique, il fournit facilement de l'acide téréphtalique.

Dérivé tétrabromé.



$C^6H^4 <$ CHBr–CHBr–CH^3 (1) / CHBr–CHBr–CH^3 (4)

Le para-dipropénylbenzène, en dissolution dans le chloroforme, fixe instantanément le brome en quantité sensiblement théorique. Le produit solide, obtenu après évaporation du solvant, se dissout dans l'alcool bouillant et cristallise par refroidissement.

Après plusieurs cristallisations, il se présente en fines aiguilles fondant à 168-169°.

Analyse. — Matière, 0gr,151; AgBr, 0gr,2373, — 2° Matière, 0gr,2585; CO^2, 0gr,2867; H^2O, 0gr,0686. — Trouvé : Br 0/0, 66,88; C 0/0, 30,25; H 0/0, 2,95. — Calculé pour $C^{12}H^{14}Br^4$: Br 0/0, 66,93; C 0/0, 30,13; H 0/0, 2,92.

TABLEAU COMPARATIF DES PROPRIÉTÉS DES ISOMÈRES DU PARA-DI-ALLYLBENZÈNE.

Carbure	Point de fusion	Point d'ébullition sous 12 mm.	Densité	Indice de réfraction	Réfraction moléculaire trouv.	Réfraction moléculaire calc.	Point de fusion du dérivé tétrabromé
Para-di-allyl-benzène......	liquide	94°	$d_4^{11}=0,915$	$n_D^{11}=1,526$	53,00	53,08	109°
Para-allyl-propénylbenzène.	liquide	109°	$d_4^{11}=0,918$	$n_D^{11}=1,559$	55,56	53,08	73°
Para-di-propénylbenzène...	F : 63-64°	124°					168-169°

Partant du para-di-allylbenzène, on constate que chaque migration de la double liaison d la position Δ_2 à la position Δ_1, se tra-

duit, sous la pression de 12 mm., par une élévation de 15° du point d'ébullition. Cette variation est sensiblement la même que dans le cas du passage du para-bromo-allylbenzène au para-bromo-propénylbenzène, dont les points d'ébullition, sous cette même pression de 12 mm., diffèrent de 14°.

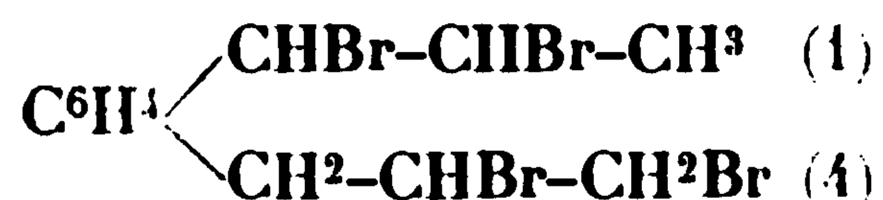
Ici encore on observe, en passant du para-diallylbenzène au para-propényl-allylbenzène, une augmentation de la densité et un fort accroissement de l'indice de réfraction.

Si la loi d'additivité des réfractions atomiques se vérifie pour le premier de ces carbures, pour le second par contre, la réfraction moléculaire trouvée s'éloigne considérablement de la valeur que lui assigne la théorie. Ce fait, en accord avec un grand nombre d'autres exemples analogues, montre l'influence perturbatrice des doubles liaisons conjuguées.

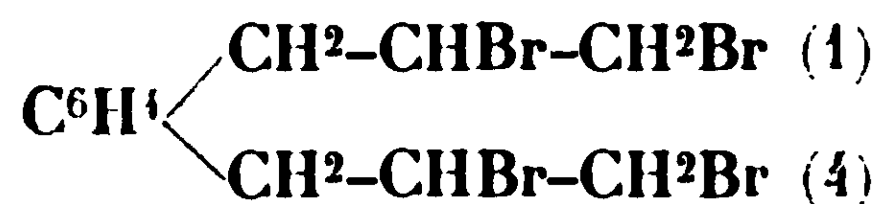
A propos des points de fusion des dérivés bromés, on peut faire la remarque suivante : D'une façon générale, les bromures des carbures Δ_1-éthyléniques dérivés du benzène fondent à une température plus élevée que les bromures des autres carbures isomères. C'est ainsi que les dérivés dibromés des composés suivants : propénylbenzène, Δ_1-buténylbenzène, para-bromostyrolène, parabromopropénylbenzène, para-bromo-Δ_1-buténylbenzène fondent au-dessus de 60°, tandis que les bromures que l'on obtient à partir de l'allylbenzène, du Δ_3-buténylbenzène, du para-bromo-allylbenzène, du para-bromo-Δ_3-buténylbenzène, sont liquides à la température ordinaire.

Ce fait se reproduit ici encore pour le dérivé tétrabromé du para dipropénylbenzène, qui fond à 59° au-dessus de la température de fusion du bromure du para-di-allylbenzène.

Par contre, le dérivé du para-propényl-allylbenzène semble faire exception à cette règle; mais dans ce cas, il intervient un autre facteur : savoir, la dissymétrie de la molécule. On sait, en effet, depuis le travail d'ensemble de Marckwald (18) que, de deux dérivés isomères, celui qui possède la structure la plus symétrique est celui qui, en général, fond à la température la plus élevée. Il n'est donc pas surprenant que le composé :



fonde à 73°, alors que son isomère :



est solide jusqu'à 109°.

(Clermont-Ferrand, Laboratoire de Chimie Générale.)

(18) Marckwald, Graham Otto, 1898, t. 1, p. 3,505.

N° 31. — Sur les glycérides mixtes de l'acide salicylique; (1re partie); par V. HUMNICKI.

(1.12.1928.)

Sur les cinq glycérides possibles simples de l'acide salicylique on n'en connaît que deux : *a*) le glycéride monosalicylique employé en thérapeutique sous le nom de glykosal, et *b*) la trisalicyline. Le glykosal a été préparé par Täuber (1) et Sorger (2) en condensant l'acide salicylique avec la glycérine par l'action de l'acide sulfurique ou par l'action des bisulfates ou bien encore par l'action des éthers-sels organiques des acides sulfoniques. C'est un corps solide, cristallin, fondant à 71°, peu soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool. Ce corps répond à la formule $C^{10}H^{12}O^{5}$; c'est probablement un glycéride α-salicylique. La synthèse du glycéride β-salicylique ainsi que celle des glycérides α.α' et α.β-disalicyliques n'a pu être réalisée.

Par contre la trisalicyline a été obtenue par P. Fritsch (3) avec les autres glycérides des acides aromatiques. Fritsch a préparé la trisalicyline en fondant le salicylate de dichlorhydrine avec les salicylates des métaux alcalins.

Plus récemment, Emil Fischer (4) a obtenu la trisalicyline par l'action de la glycérine sur l'éther méthylique de l'acide salicylique, en présence de la pyridine et du méthylate sodique. Les expériences de Fritsch furent répétées par St. Bondzynski (5), qui confirme les résultats acquis par Fritsch. La trisalicyline est insoluble dans l'eau, assez difficilement soluble dans l'alcool; ce corps se résorbe très difficilement dans l'organisme en opposition avec les éthers monosalicyliques.

Quant aux glycérides mixtes de l'acide salicylique c'est le salicylate de dichlorhydrine (fondant à 46°) le premier qui a été préparé par Chr. Göttig (6) en traitant la solution de l'acide salicylique dans la glycérine par le gaz chlorhydrique. Un peu plus tard Fritsch pour arriver à la trisalicyline a obtenu le même corps avec la même méthode essayée par Göttig. Outre la trisalicyline, Fritsch (*loc. cit.*) a préparé de soi-disant corps gras aromatiques et nommément la tribenzoïne, la tri-*p*-crésotinine, la trianisine, la dibenzoylsalicyline et la disalicylbenzoïne.

Le premier glycéride mixte aromatico-aliphatique est le glycéride α.α'-distéaryl-β-salicylique que j'ai préparé (7) et (8) au laboratoire du prof. S. Bondzynski en traitant le salicylate de dichlorhydrine par le stéarate d'argent. Ayant en vue la préparation de quelques glycérides mixtes de l'acide salicylique en partant du

(1) *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 1769; *D. R. P.* 126311; *Central Blatt*, 1901, t. **2**, p. 1186; *D. R. P.* 127139; *Central Blatt*, 1902, t. **1**, p. 83.
(2) *D. R. P.*, 181611; *Central Blatt*, 1907, t. **2**, p. 958.
(3) *D. ch. G.*, 1891, t. **24**, p. 779.
(4) *D. ch. G.*, 1920, t. **53**, p. 1640.
(6) *Arch. f. exp. Path. u. Pharm.*, t. **38**, p. 94.
(7) *Beilstein*, IVe éd. 1927, t. **10**, p. 82; *Central Blatt*, 1899, t. **1**, p. 369.
(8) *Bull. de l'Acad. de Cracovie*, 1908, p. 849.

salicylate de la dichlorhydrine, j'ai résolu de soumettre ce corps à une étude plus complète de ses propriétés.

Synthèse du β-salicylate de l'α.α'-dichlorhydrine.

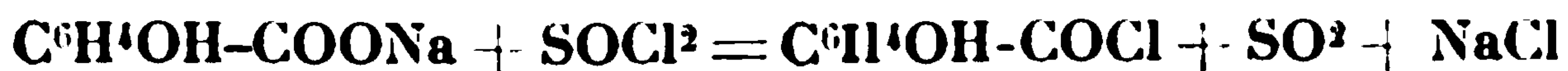
C'est déjà Göttig (*loc. cit.*) qui a montré que ce glycéride n'est pas un éther de l'acide monochlorobenzoïque et de la monochlorhydrine parce que : 1° la saponification de ce corps avec la potasse fournit uniquement l'acide salicylique et non pas l'acide *o*-chlorobenzoïque; 2° qu'on obtient par cette décomposition l'épichlorhydrine qui peut se former uniquement à partir de la dichlorhydrine.

Berthelot (9) et Reboul (10), en traitant par le gaz chlorhydrique le mélange de la glycérine et de l'acide acétique, ont obtenu l'acétodichlorhydrine avec une petite quantité d'acétomonochlorhydrine. Markownikow (11), qui a étudié les produits de cette réaction, a montré que cette acétodichlorhydrine fournit la dichlorhydrine et que cette dernière donne la *s*-dichloracétone. Il est devenu presque sûr que l'éthérification a lieu dans la position β du carbone dans la molécule de la glycérine.

D'après Fritsch, l'éthérification des acides aromatiques avec la glycérine par l'action de l'acide chlorhydrique gazeux se produit par voie analogue comme cela a lieu entre l'acide acétique et la glycérine.

Afin d'écarter tout doute concernant la structure de cet éther, j'ai essayé de l'obtenir synthétiquement, en partant de l'α.α'-dichlorhydrine et du chlorure de l'acide salicylique.

On ne peut pas obtenir ce chlorure par les méthodes ordinaires, ce que je peux confirmer. Dans la littérature scientifique, il existe deux voies pour arriver à ce corps : 1° le brevet allemand (12) qui s'appuie sur l'action du salicylate de soude sur le chlorure de l'acide *p*-toluènesulfooique. Je constate que par cette méthode, il est impossible de réaliser cette synthèse; Wolffenstein (13) est du même avis; 2° l'autre méthode est celle de Kopetschni et Karczag (14), qui consiste dans le traitement du salicylate de soude par le chlorure de thionyle selon l'équation :



$$C^6H^4OH\text{-}COONa + SOCl^2 = C^6H^4OH\text{-}COCl + SO^2 + NaCl$$

Par cette méthode on obtient facilement et avec un très bon rendement ce chlorure, qui à l'état brut peut être utilisé directement pour les réactions. L'excès du chlorure de thionyle est séparé par distillation dans le vide du chlorure de l'acide salicylique brut; après quoi on a ajouté la quantité théorique de α.α'-dichlorhydrine, ce qui a été accompagné d'un fort dégagement de gaz chlorhydrique. Quand la réaction faiblit on chauffe au bain-marie jus-

(9) *Ann. chim. phys.* (3), t. **41**, p. 216; *Ann. chem. Pharm.*, t. **92**, p. 302.
(10) *Jahresber*, 1860, p. 456; *A. Spl.*. t. **1**, p. 222.
(11) *Ann. chem. Pharm.*, t. **208**, p. 362.
(12) *D. R. P.* 123052; *Central Blatt*, 1991, t. **2**, p. 518.
(13) Frdl, *Friedländers Fortschritte d. Teerfarbenfabrication*, t. **12**, p. 667.
(14) *D. ch. G.*, 1914, t. **47**, p. 235.

qu'à la fin du dégagement de gaz. La réaction finie, la masse résultante est extraite avec de l'éther. Cet extrait est lavé avec une solution diluée de bicarbonate de soude. L'éther est chassé par distillation au bain-marie et le résidu, un liquide huileux, abandonné dans un endroit froid, cristallise. Recristallisée deux fois dans l'alcool, cette substance donne des aiguilles, fondant à 46-48°.

Le dosage du chlore, effectué par saponification avec la potasse ainsi que par l'action de l'éthylate de sodium, a donné des résultats qui s'accordent bien entre eux ainsi qu'avec la formule $C^{10}H^{10}O^3Cl^2$, qui correspond à Cl 0/0 28,51, alors qu'on a trouvé 28,16 et 28,21 0/0 Cl.

En s'appuyant sur cette concordance, on peut affirmer que la substance obtenue est le même corps que celui décrit par Fritsch (*loc. cit.*), et que sa constitution est celle du β-salicylate d'α.α'-dichlorhydrine.

Je dois remarquer ici, que dans les expériences suivantes en vue d'un grand nombre d'analyses, j'ai fait le dosage du chlore ou bien en traitant la substance examinée par l'éthylate de sodium ou selon Stepanow (15) par l'action du sodium métallique et de l'alcool éthylique sur les composés organiques chlorés.

Cette méthode donne de bons résultats seulement avec les composés halogénés de la série aliphatique.

Salicylate de l'α.α'-diiodhydrine.

Comme le salicylate de l'α.α-dichlorhydrine s'obtient assez facilement, il semblerait, que par le moyen le plus simple on pourrait obtenir un corps analogue à la dichlorhydrine contenant de l'iode par la substitution du chlore par l'iode selon les méthodes habituelles employées dans la série aliphatique.

On a donc essayé de chauffer l'éther indiqué avec une solution aqueuse de KI à 100°, soit dans un ballon ouvert, soit dans un ballon scellé, jusqu'à 150°, puis on a chauffé à reflux au bain-marie une solution alcoolique d'éther avec une solution de KI ou NaI pendant 6 heures, enfin on a chauffé une solution acétonique de ce corps avec une solution de NaI à 15 0/0 en acétone jusqu'à l'ébullition avec reflux, moyen qui, d'après Finkelstein (16), permet avec une facilité exceptionnelle de remplacer le chlore et le brome par l'iode. Pourtant toutes les expériences n'ont produit qu'un résultat négatif. De là vient la conclusion que, malgré un assez grand nombre d'indications se trouvant dans la littérature chimique, l'échange des halogènes ne se produit pas toujours aussi facilement que l'affirment les auteurs.

En face de ces résultats peu satisfaisants, j'ai commencé à appliquer l'action de l'iodure de plomb sur l'éther en question de la dichlorhydrine. Si on chauffe au bain d'huile dans un ballon scellé, cet éther (1 mol.) avec PbI^2 (2 mol.) alors la réaction n'a pas lieu jusqu'à 110°. A cette température commence à se dégager de la

(15) *D. ch.* C., 1907, t. 39, p. 4056.
(16) *D. ch. G.*, 1910, t. 43, p. 1528.

vapeur d'iode; en maintenant une température ne dépassant pas 150°, on chauffe pendant deux heures et quand le ballon est refroidi on l'ouvre et on épuise la masse par l'éther éthylique bouillant. On éloigne l'iode minutieusement avec une solution de $Na^2S^2O^3$, on sèche, on éloigne l'éther par distillation. Le résidu, introduit dans un mélange refroidissant, donne une masse huileuse, qui ne cristallise pas.

Le dosage de l'iode dans cette huile a donné 33,83 0/0 d'iode, alors que la théorie pour $C^{10}H^{10}O^3I^2$ exige 58,8 0/0 I et pour $C^{10}H^{11}O^4I$ 39,4 0/0 I. On obtient donc un corps nouveau qui doit être étudié de plus près et qui n'est ni le salicylate de la diiodhydrine attendue, ni non plus le salicylate de la monoiodhydrine. Ensuite on a essayé d'obtenir l'éther cherché en prenant comme point de départ l'α.α'-diiodhydrine ou 1.3-diiodopropanol (17) appelé en thérapie Iothion. Cet alcool a été obtenu par Claus (18), par le chauffage de l'α.α'-dichlorhydrine avec une solution aqueuse de KI. On a éthérifié cet alcool à l'aide du gaz HCl avec l'acide salicylique. On a obtenu une masse huileuse d'une petite viscosité dans laquelle pourtant le contenu de l'iode dépassait de beaucoup la quantité prévue par la théorie.

Devant de tels résultats on a commencé à préparer l'éther par voie directe, 38 gr. d'acide salicylique ont été dissous dans 100 gr. de glycérine séchée à 130°. Dans cette solution constamment chauffée au bain-marie, on a introduit un courant de gaz iodhydrique sans iode et séché. Après quelques minutes, toute la masse prend une couleur jaune clair qui devient brune au bout de quelques heures. On fait passer le gaz iodhydrique pendant huit heures. Quand le HI a cessé d'être absorbé on a interrompu l'action du gaz et le chauffage de la masse. Le produit obtenu a été épuisé par l'éther éthylique. Puis on a lavé à plusieurs reprises la couche d'éther avec une solution à 1 0/0 de bicarbonate de soude, ensuite avec une solution de $Na^2S^2O^3$ jusqu'à ce que la couleur brun rouge de la couche éthérée passe à la couleur jaune clair et on a séché la solution d'éther avec Na^2SO^4. Après la distillation de l'éther il est resté une lourde masse brune huileuse que l'on a soumise à la distillation dans le vide. Sous la pression de 12 mm. ce corps se décompose.

Ce liquide est très soluble dans l'éther, le benzène, l'acétone moins soluble dans l'alcool, il est insoluble dans la ligroïne. Densité : $d_{15} = 2,61$.

Ce corps contient de l'acide salicylique, il colore caractéristiquement en violet une solution de chlorure ferrique. Le dosage de l'iode donne 59,7 0/0 I, ce qui, comparativement à la théorie 58,8 0/0 I, est un peu trop; il semble que l'on peut expliquer ce pourcentage par la présence de petites quantités d'iodure d'isopropyle ou d'iodure d'allyle ou peut-être d'alcool diiodisopropylique. Les deux premiers composés se forment sans doute pendant la réaction. Les composés indiqués renferment beaucoup plus d'iode que l'éther obtenu.

(17) *Pharm. Zent.*, 1904, t. 26, p. 457.
(18) *Annalen*, t. 168, p. 24.

L'acide salicylique dans l'éther a été dosé par saponification : $1^{gr},2645$ d'éther a été chauffé à reflux avec 50 cc. de potasse à 33 0/0 dans un ballon, pendant six heures Après quoi on a neutralisé le liquide avec acide sulfurique; le liquide légèrement acidulé a été soumis à l'extraction à l'éther dans un appareil Schwartz, pendant quelques heures. L'éther évaporé, le ballon a été pesé. On a obtenu $0^{gr},395$ d'acide salicylique, ce qui répond à 31,25 0/0 d'acide salicylique, tandis que le calcul théorique exige pour $CH^2I.CH.O.CO.C^6H^4OH.CH^2I$ 31,94 0/0.

Pour fixer la constitution chimique de l'éther on a fait la synthèse de ce corps en partant de l'α.α'-diiodhydrine et du chlorure d'acide salicylique. On a obtenu la diiodhydrine en traitant l'α.α'-dichlorhydrine par l'iodure de potassium, d'après les indications de Clans (*loc. cit.*).

Dans le but d'obtenir cet éther on a mélangé la diiodhydrine avec du chlorure d'acide salicylique brut dans la proportion de 1 molécule pour 1 molécule. La réaction a lieu d'abord à la température ordinaire, cependant plus tard il faut chauffer la masse; le mélange réactionnel de gelée devient liquide et prend une couleur brune. Quand le dégagement de HCl a cessé, on a ajouté de l'eau et épuisé avec l'éther. On lave la solution éthérée avec une faible solution de carbonate de sodium jusqu'à réaction alcaline. On a chassé l'éther à la température ordinaire, et alors la coloration du liquide devient plus foncée. Enfin on lave le liquide avec de l'alcool, ce dernier se colore par de l'iode; il reste un liquide jaune pâle qui se dissout difficilement dans l'alcool.

Les propriétés physiques de ce composé parlent en faveur d'une identité de ce produit avec le produit obtenu par l'action de HI sur le mélange de l'acide salicylique et de la glycérine.

RÉSUMÉ (PREMIÈRE PARTIE).

L'auteur a donné la synthèse du salicylate de la dichlorhydrine par action du chlorure de l'acide salicylique sur l'α.α'-dichlorhydrine et a établi que le composé obtenu par P. Fritsch est un β-salicylate de l'α.α'-diiodhydrine. Il décrit les expériences faites pour obtenir un salicylate de l'α.α'-diiodhydrine par substitution du chlore avec l'iode. On a donné le mode d'obtention du β-salicylate de la α.α-diiodhydrine en traitant avec le gaz iodhydrique le mélange de l'acide salicylique et de la glycérine.

(Laboratoire chimique de la Chaire de Chimie.
de l'Institut stomatologique d'Etat à Varsovie (Pologne).

N° 32. — Sur les glycérides mixtes de l'acide salicylique (IIe Partie); par V. HUMNICKI.

(1.12.1928).

Obtention des éthers des acides gras avec la dichlorhydrine.

Dans le but d'obtenir des glycérides mixtes de l'acide salicylique et des acides gras, j'ai étudié l'action du gaz chlorhydrique sur le mélange de glycérine et des acides gras correspondants.

Pendant ces recherches j'ai constaté que l'on peut par cette voie introduire dans la molécule de la glycérine, respectivement dans celle de la dichlorhydrine, non seulement les radicaux des acides aromatiques mais aussi les radicaux des acides gras.

Cette réaction a par cela un caractère général et peut servir comme mode pour obtenir des β-acyl-α.α'-dichlorhydrines.

Quoique ces recherches n'aient pas été complètement terminées, je donne ici les résultats de celles qui ont été faites jusqu'ici et eela pour la raison que, entre temps, G. S. Whitby (1) par une autre voie, c'est-à-dire par l'action des chlorures des acides gras sur l'α.α'-dichlorhydrine ou l'épichlorhydrine, a obtenu quelques éthers, intéressants pour moi, par exemple les dérivés des acides butyrique, palmitlque et stéarique. Je puis généralement remarquer que mes données s'accordent avec les résultats du chercheur anglais.

J'ai obtenu des éthers-sels de la dichlorhydrine avec les acides : acétique, isovalérique, capronique, laurique, stéarique et oléique.

Le mode d'obtention, comme on l'a indiqué, consistait à faire passer jusqu'à un poids constant du gaz chlorhydrique sec dans une solution d'acide gras saturée dans de la glycérine. Après le lavage du liquide par l'eau, on l'a séché sur du chlorure de calcium et on l'a soumis à une distillation fractionnée dans le vide et on a dosé le chlore en fractions particulières.

Ether acétique de la dichlorhydrine : $C^5H^8O^2Cl^2$.



$CH^2Cl\text{-}CH\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH^3\text{-}CH^2Cl$

Ce composé a été obtenu déjà par Berthelot (2), Reboul (3) et H. Hübner et K. Müller (4). Ces derniers auteurs ne donnent pas les propriétés de ce composé.

J'ai préparé ce corps en traitant l'α.α'-dichlorhydrine par le chlorure d'acétyle. On mélange 26 gr. (1 mol.) de dichlorhydrine avec 18 gr. (plus d'une mol.) de chlorure d'acétyle en refroidissant avec l'eau. La réaction s'accompagne d'un assez fort dégagement de HCl. La réaction achevée, on épuise la masse avec de l'éther, on lave la solution éthérée avec une solution de bicarbonate de sodium, puis elle est desséchée sur chlorure de calcium et distillée. C'est un liquide bouillant à 193-195°, sous pression atmosphérique. J'ai trouvé le pourcentage de chlore de 41,31 au lieu de 41,52 calculé pour $C^5H^8O^2Cl^2$.

$$n_D^{20} = 1,4542 ; \quad d_{20} = 1,281$$

Réfraction moléculaire : Trouvé : 36,14. — Calculé : 36,62.

Ce composé est indubitablement la β-acéto-α.α'-dichlorhydrine, la même que celui décrit par Berthelot, quoique ce dernier donne comme point d'ébullition 205°.

(1) *Chem. Soc.*, t. **129**, p. 1158. Compar. *Bull. Soc. Chim.* (4), 1926, t. **40**, p. 1049.
(2) *Ann. Chem. Pharm.*, t. **92**, p. 302.
(3) *Jahresber*, 1860, p. 456.
(4) *Ann. Chem. Pharm.*, t. **159**, p. 170.

Ether isovalérique de la dichlorhydrine : $C^8H^{14}O^2Cl^2$.

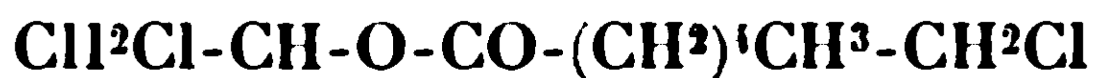

$CH^2Cl\text{-}CH\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}(CH^3)^2\text{-}CH^2Cl$

Ce composé obtenu par la voie habituelle est un liquide mobile à odeur non désagréable, insoluble dans l'eau, se décomposant pendant la distillation sous pression ordinaire. La fraction la plus basse bouillant entre 127-140°, sous 36 mm., contient 32,67 0/0 Cl, au lieu du pourcentage calculé 33,33 :

$$n_D^{20} = 1,450; \quad d_{20} = 1,111$$

Réfraction moléculaire : Trouvé : 49,91. — Calculé : 50,41.

Ether caproïque de la dichlorhydrine : $C^9H^{16}O^2Cl^2$.


$CH^2Cl\text{-}CH\text{-}O\text{-}CO\text{-}(CH^2)^4CH^3\text{-}CH^2Cl$

C'est un liquide insoluble dans l'eau, bouillant entre 140 à 145° sous une pression de 15 mm. Le pourcentage de chlore trouvé est de 31,7, calculé 31,0 :

$$n_D^{20} = 1,4403; \quad d_{20} = 1,074$$

Réfraction moléculaire : Trouvé : 55,51. — Calculé : 55,01.

Ether laurique de la dichlorhydrine : $C^{15}H^{28}O^2Cl^2$.

Ce composé dont la constitution est :


$CH^2Cl\text{-}CH\text{-}O\text{-}CO\text{-}C^{11}H^{23}\text{-}CH^2Cl$

a été préparé par moi de deux manières : 1° Par l'action du chlorure de lauryle sur α.α'-dichlorhydrine et 2° par la voie habituelle en traitant avec le gaz chlorhydrique la solution d'acide laurique dans la glycérine.

Par le premier mode d'obtention, j'ai mélangé 10 gr. de chlorhydrine avec du chlorure brut d'acide laurique (préparé avec 16 gr. de $SOCl^2$ et 23 gr. de $C^{11}H^{23}COOH$) ; j'ai chassé le HCl et j'ai dissous le résidu dans l'éther. La solution éthérée a été lavée avec une solution à 1 0/0 de carbonate de sodium, séché sur le chlorure de calcium et rectifié sous basse pression.

Après la deuxième distillation, on a recueilli une fraction qui bout à 200° sous 12 mm. L'analyse de ce liquide inodore a donné 23,36 0/0 Cl, alors que la théorie exige pour le composé $C^{15}H^{28}O^2Cl$ 22,83 0/0 Cl :

$$n_D^{20} = 1,459; \quad d_{20} = 1,032$$

Réfraction moléculaire : Trouvé : 82,59. — Calculé : 82,74.

Par la seconde méthode, on a mélangé 30 gr. (1 mol.) d'acide laurique et 84 gr. (6 mol.) de glycérine séchée en les chauffant au B.-M. et en introduisant le gaz chlorhydrique sec jusqu'à poids constant. Après un lavage avec de l'eau, le liquide, additionné

d'une solution de carbonate de soude est extrait à l'éther. La solution éthérée est séchée sur du chlorure de calcium et évaporée. Le résidu fractionné fournit un liquide bouillant à 204-206° sous 15 mm. :

$$n_D^{20} = 1,4584 ; \quad d_{20} = 1,032$$

En présence de cette concordance des propriétés physiques des deux composés obtenus par voies différentes, je n'ai pas analysé cette substance car il ne fait pas de doute que ces deux produits, comme il en est avec l'acétodichlorhydrine, sont un seul et même composé.

Ether myristique de dichlorhydrine : $C^{17}H^{32}O^2Cl^2$.

Cet éther a été préparé comme précédemment par l'action du gaz chlorhydrique sec jusqu'à poids constant sur un mélange d'acide myristique et de glycérine. Le produit obtenu a été purifié suivant la voie habituelle et recristallisé d'une grande quantité d'alcool méthylique ; il se préseute sous la forme d'aiguilles fondant à 27-29°. Il contient 20,8 0/0 Cl.

Le calcul donne pour la formule $CH^2Cl.CH.O.CO.C^{13}H^2.CH^2Cl$ 20,9 0/0 Cl.

Ether stéarique de dichlorhydrine : $C^{21}H^{40}O^2Cl^2$.

Le stéarate de α.α'-dichlorhydrine a été préparé d'une manière analogue, en traitant le mélange de l'acide stéarique et de glycérine jusqu'à poids constant avec le gaz chlorhydrique sec. Le produit liquide huileux, après la purification habituelle, refroidi avec de la glace, devient une masse dure et blanche. Dissous dans l'alcool méthylique il cristallise sous forme de cristaux duveteux qui fondent à 36-37°. S. G. Whitby (*loc. cit.*) donne pour ce composé le point de fusion de 39°,5. Ce corps contient 18,2 0/0; d'après la théorie le 0/0 de chlore est 17,97 calculé pour $CH^2Cl.CH.O.CO.C^{17}H^{35}.CH^2Cl$.

Ether oléique de dichlorhydrine : $C^{21}H^{38}O^2Cl^2$.

J'ai obtenu cet éther de deux manières : 1° Par la méthode habituelle c'est-à-dire en saturant le mélange de l'acide oléique et de la glycérine par le gaz chlorhydrique pendant 24 h. et 2° en employant l'action du chlorure de l'acide oléique sur l'α.α'dichlorhydrine.

Dans le premier cas la réaction fournit un liquide jaune brun, huileux qui, après le lavage et le séchage, soumis à la distillation se décompose sous pression réduite (36 mm.). J'ai trouvé dans ce produit 18,48 0/0 Cl, calculé selon la théorie 18,1 0/0 Cl.

Dans le second cas, j'ai préparé le chlorure de l'acide oléique en employant l'action de chlorure de thionyle sur l'oléate de soude. Comme la réaction se produit assez rapidement il faut refroidir avec de l'eau glacée le ballon avec un mélange réactionnel. La

réaction finie on ajoute par portions au produit brut une quantité calculée d'α.α'-dichlorhydrine en certains intervalles, parce que, après l'addition de la première portion, il s'en suit une réaction brusque. Après un contact de quelques heures entre ces composants, on a extrait la masse à l'éther; l'extrait éthéré a été lavé avec de l'eau et une solution de carbonate de soude, séché sur du chlorure de calcium et évaporé. Le résidu a été soumis par deux fois à la distillation fractionnée, sous une pression réduite. La seconde distillation sous 15 mm. a donné les fractions suivantes : 1° jusqu'à 230°, 2° de 230 à 260° et 3° de 260° à 275°. La dernière fraction contient l'éther recherché.

Le dosage du chlore a donné 17,46 0/0 Cl, et d'après la théorie ce composé doit contenir 18,1 0/0 Cl.

$$n_D^{20} = 1,4754 \; ; \quad d_{20} = 0,994$$

Réfraction moléculaire : Trouvé : 111,34. — Calculé : 109,98.

Cet éther présente une forte exaltation, quoique l'analyse lui donne un pourcentage correct de chlore.

En traitant le mélange d'acide acétylsalicylique et de glycérine par le gaz chlorhydrique par la voie habituelle j'ai obtenu un corps solide et un liquide. Ce corps solide qui, après cristallisation dans la ligroïne, fond à 151-153°, était tout simplement de l'acide salicylique.

La partie liquide soumise à la distillation fractionnée sous 60 mm. a fourni 3 fractions : 1° de 55 à 100°; 2° de 100 à 105°; 3° de 105 à 142°. La principale fraction — deuxième — contient 54,5 0/0 Cl, c'est la α.α'-dichlorhydrine (selon la théorie Cl 0/0 = 55,04). Dans la première et dans la troisième fraction il y a moins de chlore, il s'agit probablement d'un mélange de dichlorhydrine et de monochlorhydrine.

On voit que le corps attendu ne se forme pas, qu'il y a une décomposition de l'acide acétylsalicylique et formation d'acide salicylique et d'α.α'-dichlorhydrine (avec un bon rendement).

RÉSUMÉ (II° PARTIE)

On a donné le mode général d'obtention des éthers des acides gras monobasiques avec la α.α'-dichlorhydrine. On décrit les éthers des acides : acétique, isovalérique, caproïque, laurique, stéarique et oléique avec la α.α'-dichlorhydrine.

S'appuyant sur l'exemple de l'acétate et du laurate de la dichlorhydrine, obtenus par traitement du mélange de l'acide acétique resp. de l'acide laurique avec le HCl gazeux, on confirme que ces éthers sont identiques avec les produits qui se forment par l'action des chlorures des acides correspondants sur l'α.α'-dichlorhydrine.

On a examiné l'action de HCl gazeux sur le mélange de l'acide acétylsalicylique et de la glycérine.

(Laboratoire chimique de la Chaire de Chimie de l'Institut Stomatologique d'Etat à Varsovie, Pologne.)

N° 33. — Sur un homologue de l'éphédrine; par M. J. SAEM de BURNAGA SANCHEZ.

(13.1.1929.)

Dans ces derniers temps l'éphédrine, qui était utilisée depuis longtemps par les oculistes, a trouvé un emploi étendu dans le traitement de l'asthme et, d'une façon générale, dans tous les cas où l'adrénaline est indiquée, le grand avantage de l'éphédrine étant qu'elle agit par la voie buccale.

Tout récemment un certain nombre d'homologues de l'éphédrine ont été préparés dans le laboratoire d'Adams (1), et il résulte des travaux faits par ce savant que, sauf l'homologue inférieur de l'éphédrine, tous les autres ont une action beaucoup plus faible que celle de l'éphédrine. Il était intéressant de voir si les homologues conservant la chaîne propylique de l'éphédrine mais portant des substitutions dans le noyau, et en particulier l'éphédrine du toluène, sont également moins actifs que les homologues décrits par Adams et ses élèves.

Nous avons donc préparé le méthyl-phényl-aminopropanol en suivant une technique identique à celle qui permet d'obtenir l'éphédrine, c'est-à-dire en faisant agir d'abord le chlorure de propionyle sur le toluène de façon à obtenir la méthyl-propiophénone, puis en traitant la cétone ainsi obtenue par le brome; en remplaçant le brome par la méthylamine et enfin en réduisant la méthyl-méthylaminopropiophénone.

1° *Méthyl-propiophénone* (*toluyl-éthyl-cétone*) (2). — Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux on introduit 225 gr. de chlorure d'aluminium. On recouvre ce dernier de sulfure de carbone sec, et par une ampoule à brome on introduit dans le ballon un mélange de 150 gr. de toluène et 150 gr. de chlorure de propionyle. La réaction se fait à la température du laboratoire. Quand la réaction est terminée on abandonne le mélange à lui-même pendant 6 h. On distille le sulfure de carbone et le produit qui reste dans le ballon est décomposé par de la glace. On obtient finalement un liquide bouillant à 234-235°, d'une odeur faible. Rendement : 60 0/0.

2° *Toluyl-a-bromoéthylcétone*. — Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant et muni d'une ampoule à brome et d'une tubulure permettant l'arrivée d'un courant d'acide carbonique, on introduit 15 gr. de toluyl-éthyl-cétone, 75 gr. de benzène, puis on laisse ensuite tomber goutte à goutte dans le mélange 16 gr. de brome en même temps qu'on fait barboter dans le liquide un courant de gaz carbonique. On agite constamment. Le brome se décolore rapidement. Qnand le brome est ajouté on abandonne le mélange pendant une heure dans un mélange d'acide carbonique. On distille

(1) J. F. Hyde, E. Browning et R. Adams, *Am. Soc.*, 1928, t. 50, p. 2287.
(2) Klages, *D. ch. G.*, t. 35, p. 2252.

le solvant et le dérivé bromé cristallisé. Le résidu est recristallisé dans le benzène. On obtient ainsi le dérivé bromé en belles tablettes fondant à 80°, piquant fortement les yeux et ayant une action très irritante sur la peau. R[t] 75 0/0.

3° *Toluyl-α-monométhyl-aminoéthylcétone.* — On fait agir la méthylamine en solution benzénique. 240 cc. d'une solution de monométhylamine à 8 0/0 sur la bromoacétone provenant de 40 gr. de *p*-toluyléthylcétone. La réaction est très vive, même à la température ordinaire. Il se sépare rapidement des cristaux de bromhydrate de monométhylamine. On abandonne le mélange à lui-même pendant toute une nuit ; on essore les cristaux de bromhydrate de monométhylamine et on chasse la plus grande partie du solvant. Le résidu est repris par de l'eau et de l'acide chlorhydrique étendu jusqu'à neutralisation au tournesol. La couche aqueuse est décantée. Laver avec un peu de benzène. La solution est décolorée par du noir animal et saturée avec du carbonate de soude; la base mise en liberté est extraite avec de l'éther. La solution éthérée est alors traitée par de l'eau et de l'acide chlorhydrique, pour séparer la base à l'état de chlorhydrate, puis la solution aqueuse est évaporée dans le vide. Le résidu cristallise, on le lave avec de l'acétone et de l'éther anhydre et on le fait recristalliser dans l'alcool absolu et l'acétone, F. 232°. R[t] 45 0/0.

4° *L'iodométhylate de la toluyl-a-monométhyl-aminoéthyl-cétone*, recristallisé dans l'acétone bouillante, fond à 199-200°. Le picrate recristallisé dans l'alcool bouillant étendu fond à 170°.

5° *p-Toluyl-a-monométhylamino-éthyl-carbinol.* — 26 gr. de chlorhydrate de toluyl-*a*-monométhylamino-éthylcétone sont dissous dans un peu d'eau. On sature la solution de gaz carbonique; on y introduit 3 gr. de noir de platine et on réduit sous une légère pression par l'hydrogène. Ou filtre, on évapore et on obtient un sel qui recristallisé dans un mélange d'alcool et d'acétone fond à 222°. La base libre bout à 114°. L'iodométhylate fond à 175° et le picrate à 179°.

Cette éphédrine méthylée a été remise à M[lle] Lévy, assistante de M. le professeur Tiffeneau. Voici le résumé de la note qu'elle nous a envoyée.

Toxicité sur le lapin :

Dose de 0gr,05 par kilogr....	Mort en une minute
Dose de 0gr,015 par kilogr....	Mort en 3 minutes

Conclusion. — En tenant compte du poids moléculaire plus grand de cette méthyléphédrine, on peut dire que sa toxicité, à molécules égales, est plus grande que celle de l'éphédrine naturelle. En effet, la dose minima mortelle pour ce dernier corps est de 0gr,05 par kg. ce qui correspond à 0gr,055 de méthyléphédrine. Or, cette dernière tue à 0gr,015.

2° *Action hypertensive (pression carotidienne du lapin).* — Comparaison avec l'éphédrine racémique. La dose de *0^{gr},001* a donné :

Ephédrine		Méthyl-éphédrine (n° 551)	
Hypertension en cc. Hg	Durée en secondes	Hypertension en cc. Hg	Durée en secondes
Dôme 1,5	96	Clocher 1,6........	4
Dôme 1,4	96	Dôme 0,6........	16
Dôme 1,3	32	Clocher 1,2........	5
Moyenne : 1,4......	74	Moyenne : 1,1.....	8

Conclusion. — La méthyl-éphédrine produit un clocher d'hypertension de 4 à 5'', plus rarement un dôme. L'éphédrine produit au contraire généralement un dôme d'hypertension. L'examen des hypertensions moyennes et des durées moyennes suffit pour conclure que le produit 551 est plus faiblement hypertenseur que l'éphétonine.

N° 34. — Contribution à l'étude de l'oxydation des halogénures organiques; par MM. Ch. COURTOT et J. PIERRON.

(16.1.1929.)

I. — La propriété que possède l'α-chloroindane de se transformer, directement, sous l'action du mélange sulfochromique, en α-indanone (1) nous a fait rechercher quelles sont, dans les molécules organiques, les particularités de structure qui déterminent cette manière de se comporter.

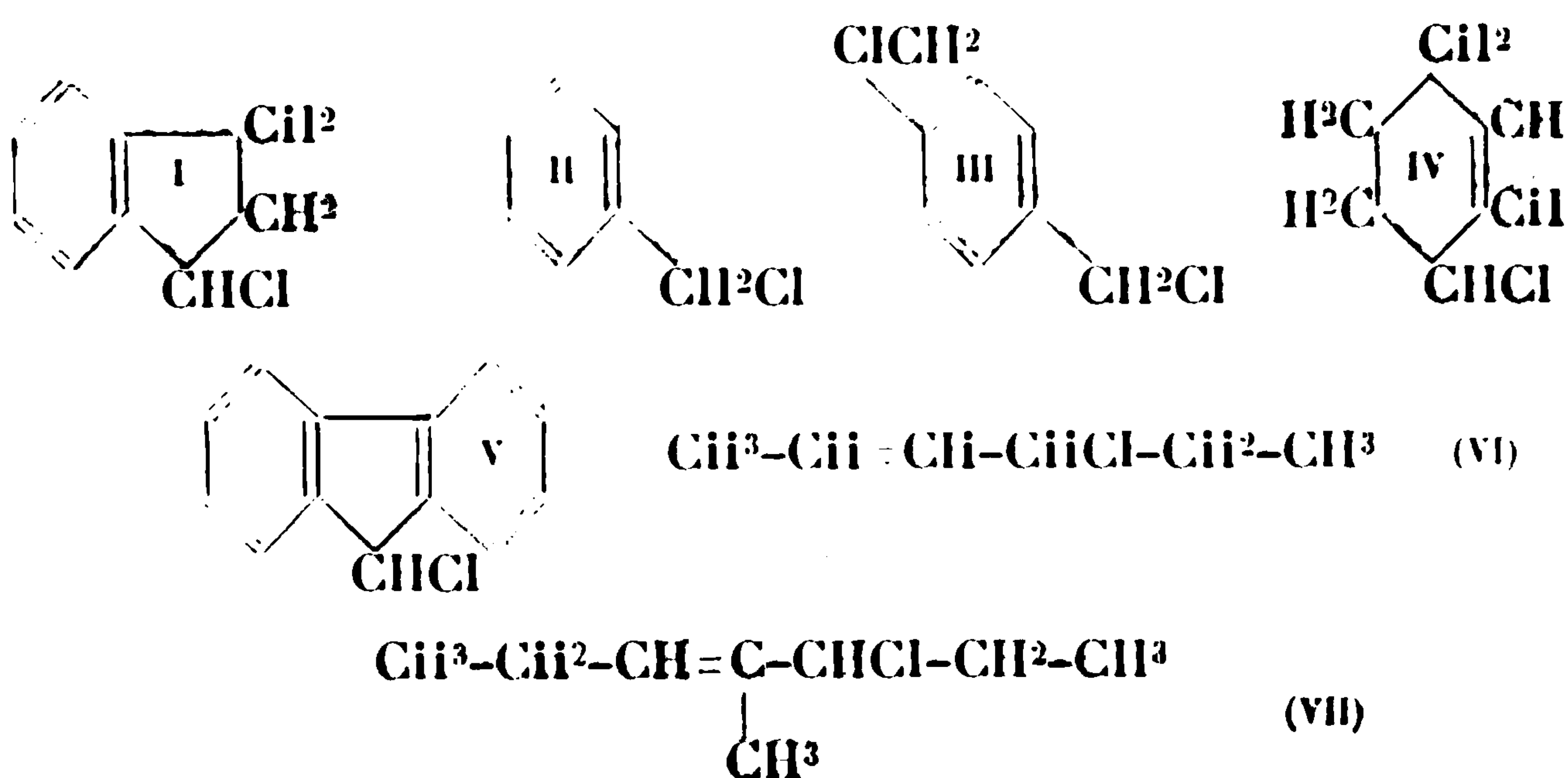
En effet, depuis les expériences de Lauth et Grimaux (2) qui oxydèrent le chlorure de benzyle, chlorure primaire, en benzaldéhyde et le chlorure de paraxylylène en dialdéhyde téréphtalique, il n'apparaît pas, dans la littérature chimique, que l'oxydation des chlorures primaires soit devenue une méthode générale de synthèse d'aldéhydes. Quant à l'oxydation de chlorures secondaires, il nous semble que notre observation sur le chloroindane soit jusqu'à présent isolée (3).

Dans le chloroindane (I) l'oxydabilité pouvait être due à la présence du noyau pentagonal, mais en réalité, ne cycle ne joue pas ce

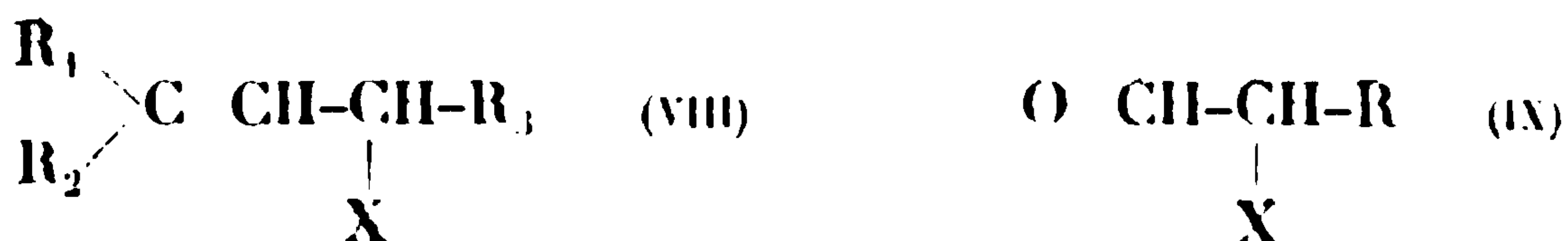
(1) Ch. COURTOT et J. KROLIKOWSKI, *C. R*, 1926, t. **182**, p. 320.
(2) *C. R.*, 1877, t. **54**, p. 572; *Bull. Soc. chim.*, t. **7**, p. 106.
(3) Cependant GAWALOWSKI et SACHAROFF (Brevet français n° 597063 du 17 avril 1925) prétendent obtenir le camphre par oxydation du chlorhydrate de pinène, à 170-180° sous 15 atmosphères.

rôle, puisque le chlorure de cyclopentyle, traité par le mélange sulfochromique, *dans les mêmes conditions* que le chloroindane, ne conduit pas à la cyclopentanone, il reste inaltéré et à température plus élevée il se coupe en acide glutarique.

La position de l'atome de chlore en α d'une double liaison, structure que nous retrouvons dans le chlorure de benzyle (II) et le chlorure de xylylène (III) pouvait être la cause de cette propriété. C'est ce que nous avons vérifié et, dans cette communication préliminaire, nous donnerons comme exemples l'oxydation du 1-chloro-Δ^2-cyclohexène (IV) en cyclohexénone du 9-chlorofluorène (V) en fluorénone, du chloro-4-hexène 2 (VI) en hexène-2-one-4, et enfin du chloro-5-méthyl-4 heptène-3 (VII) en méthyl-4 heptène-3-one-5 :



II. — Par quel mécanisme les chlorures passent-ils à l'aldéhyde ou à la cétone? Grimaux et Lauth (*loc. cit.*) émirent l'hypothèse que dans le passage du chlorure de beuzyle à l'aldéhyde benzoïque, il y avait saponification du chlorure et que l'alcool aussitôt formé s'oxydait en aldéhyde. Il y aurait donc corrélation entre la facilité d'hydrolyse des chlorures et leur transformation en cétones dans nos exemples, de sorte que l'halogène situé en α d'une double liaison (VIII) jouirait, par rapport à l'eau ou à l'eau légèrement acide, d'une grande mobilité, et c'est, en fait, ce que nous avons vérifié :



III. — Comme on doit s'y attendre, la mobilité dans les halogénures éthyléniques varie suivant la nature de l'halogène d'une part, suivant que cet halogène X est primaire ou secondaire d'autre part, et enfin suivant la nature des substituants R_1, R_2, R_3. C'est ainsi que si R_1, R_2, R_3 sont des atomes d'hydrogène, X du chlore, le chlorure d'allyle ainsi considéré présente une facilité de saponification très inférieure à celle du chloroindane, et à celles des chlorures (IV), (VI) et (VII).

Nous examinerons plus tard la facilité d'hydrolyse des halogénures organiques, dans les cas où la double liaison est plus éloignée de l'atome d'halogène.

Lorsque l'atome d'halogène se trouve en α d'une double liaison carbone-oxygène, pour préciser dans les aldéhydes α-halogénés (IX), on ne trouve pas cette même mobilité. En effet, récemment, A Kirrmann (4) n'a pu détacher le brome d'un aldéhyde α-bromé ni par l'eau bouillante, ni par la potasse diluée.

IV. — Si la phase intermédiaire d'oxydation des chlorures éthyléniques en cétones est l'alcool secondaire, la méthode que nous élaborons a-t-elle simplement un intérêt théorique? Non; pour accéder au chlorure éthylénique, il n'est pas toujours nécessaire d'éthérifier l'alcool. On peut obtenir ce chlorure par fixation d'hydracide sur un carbure polyéthylénique : l'indène permet ainsi la préparation commode de l'α-chloroindane, le $\Delta_1\Delta_3$ cyciohexadiène, traité par HCl, conduit encore au chloro-1 Δ_2-cyclohexène et l'on pourra trouver bien d'autres exemples où l'oxydation des halogénures éthyléniques en cétones non saturées sera la voie la plus directe.

Partie expérimentale.

Cyclohexénone.

Le 1-chloro Δ_2–cyclohexène (form. IV) s'obtient à partir du cyclohexanol. Selon le procédé de Senderens (5) on déshydrate le cyclohexanol au moyen d'acide sulfurique concentré ; le rendement que nous avons atteint est de 82 0/0; par bromuration du cyclohexène en milieu chloroformique, on forme, avec un rendement de 92 0/0 le 1.2–dibromocyclohexane. Celui-ci, traité par l'alcoolate de sodium, comme le préconise Hofmann (6) donne, d'une part, le 1–éthoxy-Δ_2-tétrahydrobenzène et d'autre part du Δ_1–$_3$-dihydrobenzol. Le 1-éthoxy-Δ_2-tétrahydrobenzène est, à son tour, transformé en dihydrobenzène par distillation sur du bisulfate de potasse. Le rendement en dihybrobenzène atteint globalement 60 0/0 de la théorie.

Le $\Delta_{1\text{-}3}$ dihydrobenzène fixe les hydracides, comme l'a établi Crossley (7). Hofmann (6) obtient le 1-chloro Δ_2-cyclohexène avec un rendement de 76 0/0 par addition de HCl sec, en milieu acétique, sur le Δ_1–$_3$-dihydrobenzène.

Nous avons pu améliorer sensiblement cette préparation, en évitant le traitement par l'eau qu'utilise Hoffmann pour éliminer la majeure partie de l'acide acétique. Il suffit de diriger le courant d'HCl gazeux rigoureusement sec dans le $\Delta_{1\text{-}3}$ dihydrobenzène refroidi à — 5°, — 8°. Lorsqu'une molécule d'HCl est absorbée par le carbure, il n'y a plus augmentation de poids, donc une seule

(4) *C. R.*, 1927, t. **185**, p. 1482.
(5) *C. R.*, 1912, t. **154**, p. 1169.
(6) Hoffmann et Damm, *Schlesischen Kohlenforschungsinstitut*, 1926, t. , p .103.
(7) *Journ. Chem. Soc.*, 1904, t. **85**, p. 1422.

liaison double se sature également dans ces conditions et par rectification sous vide, nous obtenons le 1-chloro Δ_2-cyclohexène bouillant à 65-66° sous 40 mm. avec un rendement de 93 0/0. Il est vraisemblable que ce rendement pourrait encore être élevé en opérant sur une plus forte quantité de carbure : nos expériences ont porté sur 20 gr. seulement de dihydrobenzène.

L'hydrolyse du 1-chloro Δ_2-cyclohexène a été effectuée à la température de 15°, par l'eau distillée, en agitant de temps en temps. La quantité d'acide chlorhydrique mise en liberté est de 95 0/0 après 48 heures. A 60-65°, l'hydrolyse est complète en moins de 75 minutes. On comprend, dans ces conditions, que le traitement par l'eau lors de la préparation du chlorure ne soit pas à recommander, cela ne peut qu'abaisser le rendement.

L'oxydation du 1-chloro Δ_2-cyclohexène a été réalisée dans les conditions suivantes : 12 gr. de chlorure sont émulsionnés, par une vigoureuse agitation, avec 20 gr. de bichromate de soude dissous dans 200 cc. d'eau. A la température de 60-65°, on introduit goutte à goutte 30 gr. de H^2SO^4 concentré. La liqueur verdit progressivement et en 75 minutes l'oxydation est terminée. On extrait à l'éther, lave la solution éthérée au bicarbonate de soude puis à l'eau, sèche sur sulfate de soude puis élimine l'éther. Il reste un résidu jaune paille, qui, rectifié sous vide de 14 mm, passe à 63°. Le rendement est de 60 0/0 de la théorie. Il reste dans le rectificateur un peu de produits supérieurs non étudiés.

La cyclohexénone ainsi formée possède les mêmes propriétés que celle décrite par Kötz et Grethe (8) qui l'ont préparée par élimination d'hydracide sur les cyclohexanones α-halogénées. Son indice de réfraction à 18° est le même; sa semicarbazone fond à 161° comme celle des savants étrangers.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,0848; azote, 20cc,4 à 17°; pression 742 mm à 13°. — Azote : Calculé pour $C^7H^{11}ON^3$: 27,45 0/0. — Trouvé : 27,65 0/0.

Kötz et Grethe (9) ont envisagé depuis 1909 l'oxydation du cyclohexène-2-ol-1 pour passer à la cyclohexène-2-one-1. Cette hypothèse se trouve vérifiée expérimentalement aujourd'hui puisque nous hydrolysons le chlorure dans la période même d'oxydation.

Remarque. — C'est bien la double liaison qui crée la grande mobilité de l'atome d'halogène. En effet, toutes choses égales par ailleurs, le chlorocyclohexane ne s'hydrolyse ni à 15°, ni à 40-45°; à 90-95° l'hydrolyse atteint 8,7 0/0. Ce chlorure est oxydé cependant en acide adipique, par le mélange sulfochromique à 40-45°, bien qu'un essai d'hydrolyse, en présence d'acide sulfurique à cette température ait donné un résultat négatif. Le mécanisme d'oxydation paraît donc être très nettement différent.

Le chlorocyclopentane ne subit ni hydrolyse ni oxydation à 50-55°. A 90-95° l'hydrolyse atteint 71 0/0 et l'oxydation conduit à l'acide glutarique. Il est alors vraisemblable que l'alcool se forme à

(8) *Lieb. Ann.*, 1907, t. **358**, p. 196.
(9) *Journ. f. prakt. Chem.*, 1909, t. **80**, p. 476.

la température d'oxydation, mais qu'il se déshydrate en cyclopentène qui se coupe aussitôt sous l'influence de l'oxydant.

Fluorènone.

Le 9-chlorofluorène a été préparé par action de HCl fumant sur le 9-fluoréuol. L'hydrolyse du chlorure, à 15°, au bout de 48 heures est nulle. Elle est au contraire intégrale à 95-97°, — c.-à d. au-dessus de la température de fusion du chlorure (92°) — en moins d'une heure. L'oxydation du chlorure ne s'effectue qu'à la température d'hydrolyse; elle conduit, avec un bon rendement à la fluorènone. Ceci n'est évidemment intéressant que du point de vue théorique, la fluorènone trouvant sa source la plus directe dans l'oxydation du fluorène par la méthode de Graebe.

Hexène-2 one-4.

Cette cétone a déjà été décrite par Biaise (10). Ce savant l'obtient par isomérisation de l'allyléthylcétone. Nous l'avons préparée par oxydation de l'hexène 2-chloro-4 de Relf (11). Cet auteur condense l'aldéhyde crotonique avec le bromure d'éthyl-magnésium (12) et transforme l'alcool secondaire formé en chlorure par l'action du pentachlorure de phosphore. PCl^5 ne semble pas, dans ce cas, être l'agent de chloruration idéal et Abelmann (13) puis Bjelouss (14) transforment plus avantageusement en éthers chlorés les alcools secondaires éthyléniques de constitution analogue, par ébullition avec HCl bouillant à point fixe, selon la technique de Norris (15). Nous avons simplifié la préparation du chlorohexène considéré en saturant par de l'acide chlorhydrique sec, à 0°, l'hexène-2 ol-4. Il se forme deux couches : la zone supérieure est constituée par le dérivé halogéné, la partie inférieure par l'eau chlorhydrique. On décante, sèche le chlorure sur sulfate de soude après l'avoir rassemblé à l'éther, élimine l'éther et rectifie sous pression réduite. Le chlorohexène bout à 65–67° sous 110 mm. Le rendement atteint 81 0/0. Le point d'ébullition sous pression normale est identique à celui donné par Reif : 122-126°, mais le chlorure se décompose assez fortement en donnant des produits bouillant beaucoup plus haut. Remarquons que, dans les conditions de notre expérience, la double liaison ne fixe pas d'hydracide.

Le chlore de l'hexène-2-chloro-4 est également très labile en présence d'eau. Par agitation à 15° avec de l'eau distillée, l'hydrolyse atteint 81 0/0 après 48 heures. Elle est totale en 90 minutes à 40°.

(10) *Bull. Soc. chim.*, 1905, t. **33**, p. 48.
(11) Thèse de l'Université de Lyon, 1907.
(12) Dans la préparation du bromure d'éthylmagnésium, nous avons eu un résultat anormal avec un magnésium employé. M. Colnot, trouva, dans cet échantillon, 0,6 0/0 de manganèse.
(13) Thèse de Doctorat de l'Université de Lyon (1910).
(14) Thèse de Doctorat de l'Université de Nancy (1911).
(15) *Am chem. Journ.* 1907, t. **38**, p. 638.

Nous avons effectué l'oxydation de ce chlorure à cette dernière température, en opérant comme dans le cas du chlorocyclohexène. Le rendement en hexène-2 one-4 atteint 55 0/0 et il se forme des produits de condensation que nous n'avons pas encore étudiés mais auxquels nous avons reconnu le caractère éthylénique.

La cétone bout à 137-140° sous pression normale.

Analyse. — Subst., 0gr,1297; CO^2, 0gr,3474; H^2O, 0gr,1225. — Trouvé : C 0/0, 73,05; H 0/0, 10,58. — Calculé pour $C^6H^{10}O$: C 0/0, 73,46; H 0/0 10,28.

Blaise a obtenu, avec la semicarbazide, la semicarbazone et la semicarbazo-semicarbazone de sa cétone. Cette réaction ayant été entre nos mains, irrégulière, nous avons préféré décrire la 2-4-dinitro-phénylhydrazone, fusible à 100-101°, qui se forme très normalement, en suivant la technique que Brady et Elsmie (16) préconisent pour la préparation, en général, des dinitrophénylhydrazones.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,0930 : azote, 16cc,9 à 23° ; pression, 747 mm à 20°. — Azote trouvé : 19,93 0/0. — Calculé pour $C^{12}H^{14}N^4O^4$: 20,14 0/0

Constantes physiques de la cétone : $d_4^{14} = 0{,}8838$; $n_D^{14} = 1{,}4380$ — R. M trouvée, 29,11. — Calculée, 29,45.

Il n'y a pas d'exaltation, mais une très légère dépression, bien que nous ayons, dans la molécule, le système conjugué =C–C=O (17).

La cryoscopie dans le benzène nous a donné P. M. 102 alors que la théorie est 98. La même cétone se forme par oxydation de l'alcool éthylénique. De plus, cette cétone éthylénique, hydrogénée en présence de noir de platine, conduit à l'hexanone-3 bouillant à 122-124° dont la semicarbazone fond à 112° (18). Ceci fixe la position du groupe CO dans la molécule. La position de la liaison double est déterminée par le mode de formation de l'alcool secondaire d'une part et par le fait que la cétone isomère, seule à envisager dans le cas peu probable d'une transposition, serait l'allyléthylcétone de Blaise, mais elle bout à 126-127°, c.-à-d. nettement plus bas. Il n'y a donc aucune transposition, ni lors de la chlorhydration de l'alcool secondaire, ni lors de l'oxydation du chlorure (19), ou de l'alcool.

Heptène-3 méthyl-4 one-5.

Cette cétone était jusqu'à présent inconnue. Nous l'avons préparée par oxydation à 45-50° de l'heptène-3 méthyl-4 chloro-5 ou de

(16) *C. R.*, 1923 (I), p. 2610.

(17) La règle de Brühl se trouve donc encore ici en défaut. Elle l'est déjà pour la cyclohexénone (voir Kötz et Grethe, *loc. cit.*) et comme nous le verrons dans un instant pour l'heptène-3-méthyl-4-one 5.

(18) Cette semicarbazone est décrite fusible à 110° (Blaise, *C. R.*, 1901, t. **133**, p. 1218) ; à 112°, Pickard et Kenyon, *Chem. Soc.*, 1913, t. **103**, p. 1943 et à 118° (Henri Masson, *C. R.*, 1901, t. **132**, p. 483). Nous ne l'avons obtenue qu'en milieu d'acétate de soude.

(19) Une démonstration directe de la position de la double liaison est à l'étude. (Ozonisation.)

l'alcool correspondant. L'heptène-3 méthyl-4 ol-5 a été décrit par Bjelouss (*loc. cit.*) qui l'obtient par l'action du bromure d'éthylmagnésium sur la méthyléthylacroléine. Il a fait le chlorure de l'alcool secondaire par application du procédé Norris ; nous avons formé ce même chlorure par action de HCl gazeux à 0°. Les rendements sont identiques; il ne reste que plus de simplicité pour notre procédé, dans ce cas. Ebullition du chlorure 75-78° sous 53 mm. Le chlore possède également une très grande mobilité vis-à-vis de l'eau. A 15° l'hydrolyse atteint 93 0/0 en 48 heures. A 45-50°, elle est de 90 0/0 en 75 minutes.

L'heptène-3 méthyl-4 one-5 bout à 96-98° sous 70 mm. et à 170-172° sous 735 mm.

Analyse. — Subst., 0gr,2020; CO^2, 0gr,5622; H^2O, 0gr,1972. — Trouvé : C 0/0, 75,91; H 0/0, 10,85. — Calculé pour $C^8H^{14}O$: C 0/0, 76,19; H 0/0, 11,11.

$d_4^{15} = 0,8773$; $n_D^{15} = 1,4510$. — R. M. trouvée, 38,68. — Calculée, 38,71.

Cryoscopie dans le benzène. P. M. trouvé, 121. Calculé, 126.

Nous avons formé très normalement la semicarbazone. Elle fond à 167°.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,0786 ; azote, 16 cc. à 22°; pression, 751 mm. à 21°. — Azote trouvé : 22,6 0/0. — Calculé pour $C^9H^{17}ON^3$: 22,95 0/0.

La 2.4-dinitrophénylhydrazone est également facile à préparer. Elle fond à 147° et se présente en beaux cristaux rouge brique.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,0649; azote 10cc,8; pression, 747 mm. à 23°. — Azote trouvé : 18,49 0/0. — Calculé pour $C^{14}H^{18}N^4O^4$: 18,3 0/0.

Le rendement en hexène-3 méthyl-4 one-5 est inférieur à celui obtenu dans l'oxydation précédente. Cela tient à ce que, au cours de l'oxydation, il se forme un carbure diéthylénique Eb = 131-132°, le méthyl-4 heptadiène-3.5 déjà décrit par Bjelouss. Toutes les constantes physiques cadrent avec celles trouvées par cet auteur.

Ces deux cétones éthyléniques aliphatiques ne donnent aucun dégagement gazeux avec CH^3MgI, à température ordinaire; elles ne semblent donc pas exister, dans ces conditions, sous forme énolique.

Conclusions.

Nous venons d'établir, sur différents exemples, que la transformation de chlorures secondaires α-éthyléniques en cétones, par oxydation, était corrélative de la mobilité de l'halogène en présence d'eau. Ce qui revient, en définitive, à une opération banale d'oxydation d'alcool secondaire en cétone.

Il est curieux cependant de noter que, dans les chlorures éthyléniques aliphatiques ou hydroaromatiques (form. IV, VI, VII) la double liaison, point sensible de désaturation de la molécule, résiste à l'action d'un réactif aussi énergique que le bichromate de soude en milieu sulfurique. On peut conclure, croyons-nous, que la sensibilité du groupement alcool secondaire vis-à-vis de l'oxy-

dant est plus grande que la sensibilité de la double liaison, dans cette position α tout au moins, et en choisissant convenablement la température d'oxydation; on arrive ainsi à ménager la double liaisou qui évidemment, à température plus élevée serait sujette à entrer en réaction à son tour. Il y a, de plus, une action spécifique de l'oxydant; rappelons, en effet, que Wagner (20), puis Abelmann (21) par oxydation d'alcools α-éthyléniques de constitution analogue aux corps que nous avons étudiés, obtiennent des glycérines, mais l'agent d'oxydation est, dans ce cas, le permanganate de potasse.

Wagner a, il est vrai, entrevu un produit célonique éthylénique dans l'oxydation de l'éthylvinylcarbinol, mais en quantité si faible qu'il n'a pas réussi à le caractériser; au contraire la glycérine se forme dans ce cas avec un rendement de 63 0/0.

N° 35. — Sur les acides hexahydro-ortho-phtaliques (a); par MM. VAVON et P. PEIGNIER.

(28.1.1929.)

La représentation dans l'espace des corps cycliques et en particulier la représentation du cyclohexane et de ses dérivés ayant pris un regain d'actualité à la suite de travaux récents (existence de 2 décalines (1) ,de 3 dicyclohexyles (2), de cétones cycliques présentant jusqu'à 29 atomes de carbone dans le cycle (3), etc.; nous avons cru intéressant de reprendre un travail de Werner et Conrad (4) sur les acides hexahydro-ortho-phtaliques, travail fait en vue de trancher entre la conception de Baeyer et celle de Sachse.

Pour Baeyer, les 6 atomes de carbone du cyclohexane sont dans un même plan, ce qui conduit à l'existence de 2 acides hexahydro-*o*-phtaliques : le trans qui peut être dédoublé en ses inverses optiques, le cis qui possède un plan de symétrie et qui, de ce fait, est indédoudable.

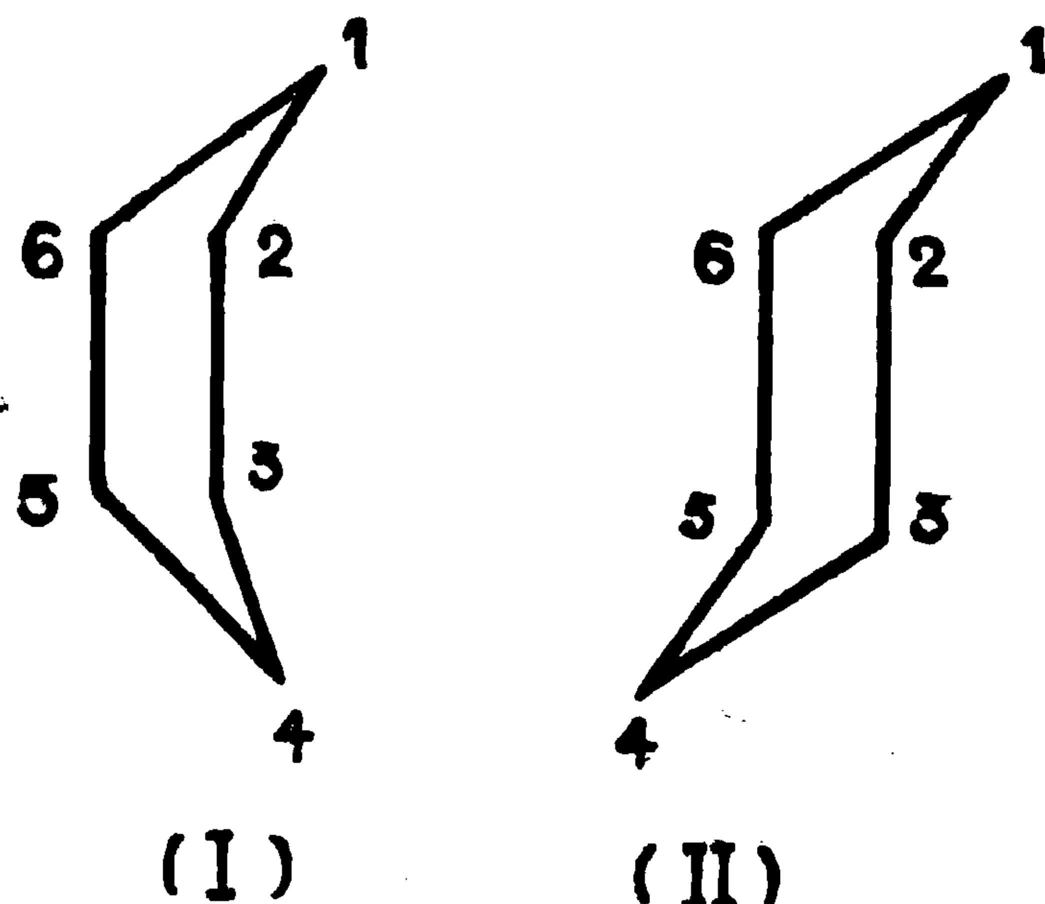
Sachse (5) admet, au contraire, que les 6 atomes de carbone ne sont pas dans un même plan et que le cycle se ferme sans déformation de l'angle primitif de 109° 28′, par suite sans tension.

Sachse a donné 2 schémas, l'un (I) dans lequel les sommets 1 et 4 sont du même côté du plan contenant les 4 sommets 2, 3, 5, 6;

(20) *D. ch. G.*, t. **21**, p. 3347.
(21) Thèse de Doctorat de l'Université de Lyon (1910).
(a) Ce travail a fait l'objet d'une communication à la Société de chimie (section de Nancy), *Bull.*, 1928, t. **43**, p. 429.
(1) Hückel, *Lieb. Ann.*, 1925, t. **441**, p. 1.
(2) Schraut et Görig, *D. ch. G.*, 1923, t. **56**, p. 1900.
(3) Ruzicka, *Helv. chim. Acta*, 1926, t. **9**, p. 249, 339, 389, 399, 499; *Bull.*, 1928, t. **43**, p. 1146.
(4) Werner et Conrad, *D. ch. G.*, 1899, t. **32**, p. 3046.
(5) Sachse, *D. ch. G.*, 1890, t. **23**, p. 1363.

l'autre (II) dans lequel les sommets 1 et 4 sont de part et d'autre de ce même plan.

Sur ces modèles, on voit que l'acide hexahydro-*o*-phtalique cis sera dédoublable dans le cas du schéma (II), quels que soient les



(I) (II)

sommets portant les 2 fonctions acides; dans le cas du schéma (I) il sera dédoudable si les fonctions acides sont en 1.2, mais non en 2.3 (les modèles étant supposés rigides).

Werner et Conrad ont essayé de dédoubler les 2 acides hexahydro-*o*-phtaliques préparés par Baeyer (6). Le trans F. 215° fut facilement dédoublé. Le cis F. 192° résista au contraire à toutes les tentatives de dédoublement (7).

Ces résultats négatifs, bien que répétés, ne permettant pas de tirer une conclusion certaine et laissant un doute sur la possibilité du dédoublement de l'acide cis, nous avons préparé cet acide *à partir de son éther méthylique acide actif, de façon à l'obtenir directement sous sa forme active*, au cas où cette forme eût été susceptible d'exister.

Nous avons dédoublé l'hexahydro-*o*-phtalate acide de méthyle cis par son sel de quinine et isolé l'isomère gauche.

Par saponification à froid de cet éther, *le pouvoir rotatoire disparaît au fur et à mesure de la saponification et l'on obtient l'acide cis complètement inactif.*

Nous avons de même dédoublé la monoamide cis, isolé le *dérivé gauche* et transformé celui-ci en imide.

L'imide ainsi obtenue est également inactive.

Ces résultats peuvent s'interpréter soit par une racémisation très facile de l'acide et de l'imide, soit par une inactivité réelle de ces corps. La seconde hypothèse paraît la plus vraisemblable étant donné le parallélisme complet entre la marche de la saponification et la disparition du pouvoir rotatoire.

(6) Baeyer, *Lieb. Ann.*, 1890, t. 258, p. 213.

(7) Notons que Bœseken et Peck, *R. tr. ch.* ... t. 44, ont pu dédoubler l'acide hexahydro-méta... , ... son isomère cis.

Cette interprétation cadre avec la formule plane de Baeyer, et non avec le schéma (II) de Sachse, ni avec le schéma (I) si les 2 fonctions acides sont en 1.2, *aussi longtemps que l'on considère ces formules comme rigides.*

Mais on peut citer d'autres faits que la formule de Baeyer est impuissante à représenter et ceci, sans quitter le chapitre des acides hexahydrophtaliques : l'acide trans donne un anhydride F. 140° différent de l'anhydride cis F. 32°.

Dans la formule plane de Baeyer, les 2 fonctions acides, situées en trans, sont trop éloignées pour laisser prévoir l'existence d'un tel anhydride (*a*).

Au contraire, avec les modèles de Sachse, on voit aisément que les 2 fonctions acides, situées en trans, peuvent être assez rapprochées pour réagir l'une sur l'autre.

Par ailleurs, les formules planes ne permettent pas comme le font les formules non planes, de représenter les 2 décalines, les 3 dicyclohexyles, ni de prévoir la possibilité de cycles stables à grand nombre d'atomes de carbone.

En somme ni la formule plane de Baeyer, ni les formules de Sachse, considérées comme rigides, ne cadrent donc d'une façon complète avec l'ensemble des faits précédents.

Il nous paraît commode d'admettre avec Mohr (8) et avec Boeseken (9), pour le cyclohexane et ses dérivés, une formule non plane *se déformant à chaque instant.*

Dans cette hypothèse, une même molécule prendra au cours du temps, toutes les structures possibles entre 2 limites extrêmes ; à un instant déterminé, *un corps pur* sera *un mélange* de molécules à configuration différentes. Dans le cas de l'acide hexahydro-*o*-phtalique cis, chaque molécule présentera un pouvoir rotatoire, variable de l'une à l'autre ; mais à toute molécule droite correspondra son inverse gauche et par suite le pouvoir rotatoire de l'ensemble sera nul.

(C'est d'ailleurs là exactement la conception à laquelle conduit en série grasse l'application du principe de la liaison mobile, par exemple dans le cas des dérivés de l'éthane bisubstitués en 1.2.)

Avec une telle mobilité, la molécule cyclique se déforme entre

(*a*) On peut objecter que cet anhydride est peut-être formé par la condensation de 2 molécules d'acide. Son poids moléculaire, déterminé par cryoscopie dans le camphre selon Jouniaux *Bull.*, 1912, t. 11, p. 722, nous a donné 218 au lieu de 154 pour le corps simple et 308 pour le corps double.

Une partie de l'anhydride semble donc bien exister sous la forme simple



Les déterminations faites par la même technique sur les anhydrides phtalique, succinique et benzoïque ont donné 187, 128, 234, au lieu de 148, 100, 226.

(8) Mohr, *Zeit. prakt. Ch.*, 1918, t. 98, p. 318.
(9) Bœseken, *R. tr. ch. P.B.*, 1921, t. 40, p. 553.

des limites extrêmes (*b*), de telle sorte *qu'un dérivé cis reste toujours cis, un dérivé trans toujours trans*. Le nombre d'isomères possible est celui que donne la représentation plane.

La mobilité du cycle pourra être diminuée, ou supprimée, si les 2 radicaux substitués s'attirent ou se repoussent, créant ainsi une force qui s'oppose à tout mouvement tendant à les éloigner ou les rapprocher; la mobilité cessera également avec l'existence d'un pont analogue à celui du camphre, ou d'un cycle convenablement placé comme dans l'anhydride ou l'imide hexahydro-*o*-phtaliques trans, tandis qu'elle pourra subsister pour l'anhydride ou l'imide cis; on voit en effet sur les modèles que dans ces derniers cas la déformation du cycle en C^6 n'entraîne qu'une faible variation de tension dans le cycle pentagonal.

Les restrictions qu'il y a lieu d'apporter à cette conception de la mobilité du cycle se trouveront sans doute précisées peu à peu par l'étude, chaque jour plus développée et plus approfondie, des dérivés du cyclohexane.

Partie expérimentale.

Hydrogénation de l'acide phtalique. — Willstätter et Jaquet (10) ont obtenu de l'acide cis-hexahydrophtalique dans la réduction de l'anhydride phtalique en solution acétique par le noir de platine. Cette méthode ne semble guère pratique en raison des faibles rendements observés.

Ipatiew (11) a pu hydrogéner le phtalate en présence de Ni^2O^3 à 300° sous pression. Il a obtenu ainsi l'acide trans.

L'hydrogénation à froid en présence de noir de platine de l'acide libre présente des difficultés en raison de la faible solubilité des acides hexahydrophtaliques dans les solvants habituellement employés pour ces hydrogénations. C'est l'acide acétique qui convient le mieux, bien que les vitesses soient encore très faibles.

Voici un exemple d'hydrogénation de 5 gr. d'acide phtalique pur dans 50 cc. d'acide acétique avec 5 gr. de platine :

Temps.......	0	18 m.		1 h.		2 h.		$4^h 1/2$
Volumes.....	100 cc.		100		100		200	

(*b*) Sachse a montré, et l'on voit sur les modèles, que le schéma I peut se déformer entre 2 limites extrêmes, sans variation de l'angle des valences, c'est-à-dire sans qu'il apparaisse de tension. Le schéma (II) présente au contraire une certaine rigidité; pour passer de la structure de la figure à la structure inverse, c'est-à-dire de la molécule droite à la molécule gauche, il y a nécessairement variation de l'angle dans les positions intermédiaires, par suite tension momentanée. Il en est de même lors du passage du schéma (II) au schéma (I). Cette tension, ainsi que l'a indiqué Mohr, n'est pas plus forte que celle qui existerait en permanence dans le cycle plan; il n'y a donc pas plus de difficulté à priori, à admettre la mobilité de la structure (II) et son passage à la structure (I), qu'à admettre l'existence du cycle plan.

(10) *D. ch. G.*, 1918, t. **51**, p. 773.

(11) *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 1003.

En opérant à 70-80°, les vitesses sont fortement augmentées, mais le platine se fatigue encore très vite. Dans tous les cas, l'hydrogénation conduit à l'acide hexahydrophtalique cis fondant avec décomposition vers 190°. Nous avons essayé sans succès d'hydrogéner la solution aqueuse de phtalate de soude.

En raison des difficultés rencontrées, nous avons été conduits à hydrogéner, non l'acide mais son éther monométhylique qu'on obtient très facilement à l'état de pureté et qui est aisément soluble dans l'acide acétique.

10 gr. de phtalate de méthyle dans 30 cc. d'acide acétique fixent 4 lit. d'hydrogène en 5 heures en présence de 6 gr. de platine.

Après décantation du platine, on filtre et chasse le solvant sous pression réduite. Il reste une huile presque incolore qui cristallise au bout de quelque temps. On fait cristalliser le solide obtenu dans l'alcool aqueux puis trois fois dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole. Il se présente alors en petits cristaux fusibles nettement à 68°,5-69°. C'est l'hexahydrophtalate de méthyle cis :

0gr,93 corr. à 5 cc. de soude normale

Poids moléculaire trouvé....	186
— calculé...........	186

Par saponification, il donne l'acide F. 190°.

Dédoublement de l'hexahydrophtalate de méthyle. — Il s'obtient facilement à l'aide de la quinine. On mélange au sein de l'alcool 23 gr. d'éther-sel, et 40 gr. de quinine anhydre. Par évaporation de l'alcool, on obtient un sel brut fondant à 127-132° et de pouvoir rotatoire $[\alpha]_{578} = -125°$ (alcool $c = 0,1$).

Par cristallisation fractionnée dans l'alcool à 50 0/0, le pouvoir rotatoire s'élève jusque — 136°,5 et le point de fusion se fixe à 141°,5-142° (n. c).

Quatre cristallisations suffisent et on recueille environ 15 gr. de sel de premier jet.

Nous n'avons pas cherché à isoler l'autre isomère.

Pour libérer l'éther actif, on met le sel en solution alcoolique concentrée et on ajoute un léger excès de soude en présence de phtaléine. La quinine mise en liberté est précipitée par addition d'eau et extraite trois fois au chloroforme. On extrait une fois encore à l'éther puis on acidule et extrait de nouveau. La solution éthérée est lavée à l'eau et évaporée.

L'éther actif cristallise à la longue F. 48-49°.

Pouvoir rotatoire dans l'alcool $c = 0,1$:

$$[\alpha]_{578} = -6°,67$$

Poids moléculaire : 0gr,501 corr. à 27cc,3 de soude $n/10$.

P. M. trouvé...	183,5.
Calculé.........	186.

Saponification de l'éther actif. — La saponification fut suivie

parallèlement par des titrages et des mesures au polarimètre dans les conditions suivantes :

1gr,07 d'éther-sel furent dissous dans l'alcool à 70 0/0 avec la soude théoriquement nécessaire, le volume total étant de 20 cc. Une partie de cette solution fut placée dans un tube polarimétrique de 20 cm. de longueur et abandonnée côte à côte avec le reste de la solution dans une pièce à température peu variable, voisine de +8. De temps en temps un prélèvement de 2 cc. était fait et titré à l'acide $n/20$, en même temps qu'on prenait la rotation au polarimètre.

Temps en heures	Ac. $n/20$ en cc.	0/0 sap.	Rotations
0	11,7	0	$[\alpha]_{578} = -1°22'$
7	11,1	5,1	$-1°19'$
23	8,9	24	$-1°1'$
142	6,35	45,7	$-0°12'$
310	4,85	58,5	$-0°32'$

Saponification totale (excès de NaOH à froid) < 1'.

Préparation de la monohexahydrophtalamide cis. — L'acide hexahydrophtalique cis obtenu par saponification de son éther méthylique est transformé en anhydride par chauffage avec 4 fois son poids de chlorure d'acétyle jusqu'à cessation du dégagement de HCl. On chasse la plus grosse partie dn chlorure d'acétyle en excès et de l'anhydride acétique par distillation, puis on verse le résidu par petites portions dans un excès de solution aqueuse concentrée de NH^3 (150 cc. pour 40 gr. d'acide). On obtient une solution homogène d'où l'on chasse l'excès de NH^3 en chauffant dans le vide. On acidule par un excès de HCl et on refroidit : l'amide cristallise.

On essore et lave à l'eau froide. Rendement 85 0/0.

Poids moléculaire : 0gr,500 corresp. à 29 cc. de soude $n/10$.

Poids moléculaire trouvé...........	172,4
— calculé..........	171

Dédoublement. — Nous avons employé également la quinine.

Dans 500 cc. d'alcool chaud on dissout 60 gr. de quinine et 32 gr. de l'amide. Par refroidissement, il se forme une masse gélatineuse assez difficile à essorer. Le dédoublement se fait cependant bien ; on facilite les cristallisations et les essorages en ajoutant une assez grande quantité d'éther ordinaire.

Après 1 cristallisation on a F. 150-152° (déc.).

$$[\alpha]_{578} = -131° \text{ (alcool } c = 0,02).$$

Après 4 cristallisations on a F. 149-150° (déc.).

$$[\alpha]_{578} = -128° \text{ (alcool } c = 0,02).$$

On ne peut guère suivre la purification au point de fusion ou au pouvoir rotatoire. Après 4 cristallisations, nous avons isolé l'amide

comme il est dit plus loin. Son pouvoir rotatoire dans l'alcool ($c = 0,02$) était $[\alpha]_{578} = -15°,4$.

Deux autres cristallisations faites sur une portion non détruite du sel de quinine n'ont presque pas modifié ce pouvoir rotatoire de l'amide $[\alpha]_{578} = -16°,7$ Quatre à six cristallisations semblent donc suffire pour obtenir l'isomère gauche sensiblement pnr.

Pour libérer l'amide active, on met le sel en solution dans un peu d'alcool chaud. On ajoute de la soude aqueuse diluée jusqu'à réaction alcaline à la phtaléine. On précipite la quinine par l'eau et on extrait quatre fois au chloroforme, puis deux fois à l'éther. On concentre la solution alcaline dans le vide et on acidule par HCl. L'amide cristallise; on essore et on lave à l'eau froide. Elle fond vers 165° avec un commencement de décomposition.

Cis-hexahydrophtalimide. — L'amide racémique chauffée vers 180° dégage de la vapeur d'eau et une trace d'ammoniaque. Si on maintient pendant 1 h. l'amide à 190-200° au bain d'huile, la décomposition est totale : on obtient à froid l'imide solide qui, recristallisée dans l'alcool, fond à 131°,5-135°.

Par action de la soude alcoolique cette imide donne un sel de soude soluble dans l'alcool, qu'on peut précipiter sous forme de fines aiguilles par addition d'un excès d'éther.

Le sel se dissout dans l'eau froide et la solution acidulée redonne l'imide F. 131°,5-135°.

Si l'on chauffe l'*amide active*, une réaction analogue se produit. L'imide obtenue, brute ou purifiée par cristallisation, *se montre complètement inactive.*

Elle fond à 133°,5-135° et son point de fusion n'est pas modifié par mélange avec l'imide provenant du racémique.

RÉSUMÉ. — 1° L'hydrogénation au noir de platine de l'acide *o*-phtalique ou de son éther monométhylique conduit aux composés hexahydrogénés cis;

2° L'hexahydrophtalate acide de méthyle cis gauche, isolé à l'aide du sel de quinine, donne par saponification un acide inactif;

3° L'hexahydrophtalamide acide cis gauche, isolée à l'aide du sel de quinine, donne par chauffage une imide inactive.

(Laboratoire de Chimie Organique
de la Faculté des Sciences de Nancy.)

N° 36. — Isoméries cis-trans et empêchement stérique (VIII). *o*-Hexahydrophtalates acides de méthyle ; par MM. G. VAVON et P. PEIGNIER.

(28.1.1929.)

Ayant été amenés, au cours d'un autre travail (voir mémoire précédent) à préparer l'*o*-hexahydrophtalate de méthyle *cis*, nous en avons profité pour le comparer à son isomère *trans*, au point de vue des vitesses d'éthérification et de saponification.

L'un de nous, en effet, a montré comment la notion d'empêchement stérique pouvait être utilisée dans l'étude de l'isomérie *cis*-

trans des corps cycliques : dans un dérivé ayant une fonction et un radical en *cis*, le radical apporte une gêne aux réactions de la fonction, gêne plus forte que dans le cas du dérivé *trans*, pour lequel la fonction et le radical sont plus éloignés l'un de l'autre. Si donc le facteur stérique joue un rôle prépondérant dans la réaction considérée, la vitesse sera plus petite pour l'isomère *cis* que pour l'isomère *trans*.

Il était intéressant de voir si cette méthode s'appliquait au cas des *o*-hexahydrophtalates acides de méthyle, pour lesquels la structure *cis* ou *trans* est nettement établie :

Nous sommes arrivés aux résultats suivants :

1° La vitesse d'éthérification par l'alcool méthylique, en présence d'un peu d'acide chlorhydrique, est environ 1,4 fois plus petite pour le dérivé *cis* que pour le dérivé *trans*;

2° La saponification par la soude est, suivant les conditions expérimentales, de 5 à 10 fois plus lente pour l'isomère *cis* que pour le *trans*.

Ceci constitue une justification directe de l'emploi de la notion d'empêchement stérique à la détermination de l'isomérie *cis-trans*.

Partie expérimentale.

Pour préparer l'hexahydrophtalate acide de méthyle *trans*, nous avons d'abord isomérisé l'acide *cis* par le procédé de Baeyer; on chauffe l'acide *cis* en tube scellé avec 2 fois son poids de solution concentrée d'acide chlorhydrique pendant 3 heures à 180°.

L'acide *trans*, ainsi formé, recristallisé dans l'eau bouillante, fond avec décomposition vers 213-218°;

Cet acide est transformé en anhydride par le chlorure d'acétyle. Après lavage à l'éther puis cristallisation dans ce solvant, l'anhydride se présente en beaux cristaux fondant à 142°.

Chauffé pendant quelques minutes au B.-M. avec 4 fois son poids d'alcool méthylique anhydre, il donne l'éther méthylique acide qui, après cristallisation dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, fond à 95-96°, point de fusion donné par Werner et Conrad.

Ethérification des 2 hexahydrophtalates acides de méthyle.

L'éthérification a été faite avec l'alcool méthylique contenant un peu d'acide chlorhydrique sec comme catalyseur. On dissout 1/200 de molécule de phtalate ($0^{gr},93$) dans 50 cc. d'alcool; on porte au thermostat à 39°; on suit la réaction en faisant des prélèvements de 5 cc. et en titrant à la soude $n/20$ en présence de phtaléine.

Voici les résultats obtenus avec un alcool chlorhydrique dont 5 cc. correspondaient à $1^{cc},9$ de soude $n/20$.

(K étant calculé d'après la formule des réactions monomoléculaires $K = \frac{1}{t} \text{L} \frac{a}{a-x}$ dans laquelle t est exprimé en heures).

Temps	Cis		K	Trans		K
	cc. de soude n/20	0/0 éthérifié		cc. de soude n/20	0/0 éthérifié	
0	11,4	0	»	11,4	0	»
5	9,8	17	0,037	9,1	21	0,047
10	8,8	27	0,032	8,05	35	0,043
24	6,4	52	0,031	5,45	63	0,041
33	5,4	63	0,030	4,45	73	0,040
72	3,0	88	0,030	2,5	93	0,038

La valeur de K diminue légèrement du début à la fin de l'éthérification; nous avons constaté le même fait dans une autre série de mesures faites avec un alcool chlorhydrique tel que 5 cc. correspondaient à 1^{cc},5 de soude *n*/20. Les valeurs de K variaient de 0,023 à 0,021 pour le *cis* et de 0,035 à 0,28 pour le *trans*.

Les 2 séries d'expériences n'en montrent pas moins nettement que l'éthérification du dérivé *cis* est plus lente que celle du dérivé *trans*.

Saponification comparée des éthers cis et trans.

0^{gr},93 (1/200 de mol.) de l'éther et 10 cc. de soude ou de potasse normale sont dissous dans 60 cc. d'eau ou d'alcool. On fait des prélèvements de 5 cc. qu'on titre à l'acide *n*/20. Voici à titre d'exemple les résultats de l'une des séries d'expériences.

TEMPÉRATURE 0°.

Temps (heures)	Ac. *n*/20 cc.	0/0 sap.	K
		Cis.	
0	9,75	0	»
22	8,80	9,8	0,050
31	8,45	13,4	0,051
46	8,0	18	0,049
55	7,75	20,5	0,048
94	6,8	30,4	0,048
124	6,2	36,5	0,047
		Trans.	
0	8,75	0	»
7	6,9	21,2	0,44
22	4,65	47	0,46
31	3,8	57	0,48
46	2,95	66	0,49
55	2,6	70	0,49

Le tableau suivant résume les différents résultats obtenus.

Température	Solvant	Alcali	K_{Cis}	K_{Trans}	Rapport
39°.........	Alcool à 75°.	NaOH	0,35	1,8	5
		KOH	0,32	1,6	5
	Eau.........	NaOH	1,1	6,5	6
0°.....	Eau.........	NaOH	0,048	0,48	10

Ce tableau montre que dans tous les cas l'isomère *cis* est saponifié bien plus lentement que l'isomère *trans*.

(Laboratoire de Chimie organique,
Faculté des Sciences de Nancy.)

N° 37. — Action des dérivés chlorés sur le cholestérol. — 7e mémoire par E. MONTIGNIE.

(1.12.1923.)

Dans ce mémoire, nous allons passer en revue les réactions des dérivés chlorés sur le cholestérol. Nous signalerons en passant les composés obtenus par différents auteurs de façon à donner un aperçu à peu près complet de l'action des chlorures métalloïdiques et métalliques sur le cholestérol.

1° *Action du trichlorure d'iode.* — 3 gr. de trichlorure sont dissous dans 30 gr. d'éther anhydre, on y ajoute 2 gr. de cholestérol. Il y a dégagement de chaleur. On laisse évaporer à l'air libre et traite ensuite par l'hyposulfite de soude ou par la potasse à 30 0/0 pour enlever l'iode. On reprend par l'éther puis on additionne cette solution éthérée d'alcool à 80°, il se forme un précipité brun amorphe fondant vers 72-73°.

Ce composé donne à l'analyse :

Matière, 0,2319.....	AgCl.....	0,1335	Cl 0/0.....	14,23
	AgI......	0,01995	I 0/0......	4,64
Matière, 0,2793.....	AgCl.....	0,1694	Cl 0/0.....	14,99
	AgI......	0,015	I 0/0......	2,90

Ce corps amorphe semble être un mélange d'un composé chloré et d'un composé iodé qu'on ne peut arriver à séparer.

La réaction de Libermann est négative. La fonction alcool du cholestérol n'existe plus, la réaction de Schotten-Baumann et l'action de l'anhydride acétique en présence de pyridine ont été négatives.

2° *Action du pentachlorure de soufre.* — 6 gr. de cholestérol et 40 gr. de protochlorure de soufre ont été maintenus au bain-marie à 100° pendant 1/2 h. On laisse refroidir le liquide rouge sang obtenu. On traite ensuite par l'eau pour détruire S^2Cl^2 qui n'a pas réagi. Il se dégage de l'anhydride sulfureux. Le composé est lavé de façon à éliminer tout l'acide chlorhydrique et il est ensuite repris par l'éther. On filtre et on laisse évaporer à l'air libre. Le produit brun rougeâtre obtenu fond de 72 à 85°. Il ne donne plus la

réaction de Libermann, ne fixe plus le brome, ne possède plus la fonction alcool.

L'analyse a fourni le résultat suivant :

Matière...	0.277	SO^4Ba....	0,532	S 0/0....	26,37
Matière...	0,2712	AgCl.....	0,010	Cl 0/0....	3,61

Je n'ai pas réussi à obtenir ce composé nettement cristallisé.

Par action de la potasse aqueuse, le groupe — CHSH — qui vraisemblablement doit exister dans ce composé, est détruit avec départ de S sous forme de sulfate de potasse. De même si on traite par l'acide azotique concentré à chaud on retrouve du S sous forme de SO^4H^2.

On peut donc supposer que la fonction alcool a été remplacée par le groupement sulfuré — ClHSH — le chlore étant fixé sur la double liaison.

3° *Action des chlorures de phosphore.* — Le trichlorure donne suivant H. Euler et A. Bernton (*D. ch. G.*, t. **60**, p. 1720-1725; 9.1927) le phosphite de cholestérol $C^{27}H^{47}.PO^4$ F. 158-159°.

Le pentachlorure chauffé à haute température avec le cholestérol fournit le chlorure $C^{27}H^{45}Cl$. F. 96°.

L'oxychlorure suivant H. Euler (*loc. cit.*) donne un phosphate de mono $C^{27}H^{47}.PO^4$ F. 195° et un phosphate de dicholestérol $C^{54}H^{94}.PO^4$ F. 158°.

4° *Action du chlorure d'arsenic.* — Le trichlorure donne avec le cholestérol une coloration rose passant au rouge cerise (M. L. Kahlenberg, *Journ. biol. Chem.*, p. 217; 1922).

La même réaction se produit mais moins nettement avec une solution chaude d'anhydride arsénieux dans l'acide chlorhydrique.

5° *Action des chlorures d'antimoine.* — Une solution chloroformique de cholestérol traitée par quelques cristaux de trichlorure donne après 2 heures de contact une coloration violacée se fonçant de plus en plus, stable au bout de 10 à 12 heures,

Le pentachlorure a donné une réaction analogue (Stelnte et Kahlenberg, *Journ. biol. Chem.*, t. **67**, p. 425-467; 1926).

6° *Action du chlorure de calcium.* — $CaCl^2$ se combine au cholestérol en donnant un composé d'addition comme avec la plupart des alcools.

7° *Action du chlorure d'aluminium.* — Ce chlorure agissant sur une solution chloroformique de cholestérol donne un composé jaune brun incristallisable (J. Marcusson, *Chem. Centr.*, p. 688; 1920).

8° *Action du tétrachlorure d'étain.* — Nous avons d'abord opéré avec le mélange suivant :

Cholestérol....................	10	gr.
Chlorure stannique............	20	
Benzène........................	200	

On laisse en contact un jour en agitant de temps en temps, il se développe peu à peu une coloration rouge-brun et le liquide se prend en gelée. On verse dans une grande quantité d'eau en agitant. $SnCl^4$ est détruit en SnO^2 et HCl. On chasse le benzène au bain-marie. On obtient alors un gâteau parfaitement blanc volumineux que l'on exprime à la presse. On reprend ensuite par l'éther

qui laisse SnO^2 insoluble et, après évaporation à l'air libre, il se dépose des cristaux que l'on purifie par cristallisations répétées dans l'alcool. Ce dernier laisse insoluble une faible quantité d'un composé rouge brun que l'on peut séparer par décantation.

Par refroidissement, il se dépose la majeure partie du cholestérol que l'on avait mis en réaction P. F. 145°. Bromure, F. 125°, donnant la réaction de Libermann Salkowsky.

A la dose de 1/10, il n'y a donc pas eu de réaction appréciable de $SnCl^4$. Un deuxième essai m'a conduit à employer les proportions suivantes.

Cholestérol	3gr,50
Chlorure stannique	15 gr.
Benzène	45 gr.

On laisse 3 jours en contact. On obtient une masse rouge brun comme dans le cas précédent. On traite par l'eau, chasse le benzène, lave le résidu à l'eau pour enlever l'acidité et reprend par l'éther qui laisse à l'évaporation une masse brune incristallisable, soluble dans le benzène, peu soluble dans le chloroforme, presque insoluble dans l'alcool bouillant, fusion peu nette de 65 à 70°.

Cette masse contient 3gr,95 0/6 de chlore. Elle donne la réaction de Liebermann, fixe le brome en donnant un bromure iucristallisable.

La fonction alcool du cholestérol a été supprimée puisqu'on obtient un résultat négatif à la réaction de Schotten et à l'actiou de l'anhydride acétique en présence de pyridine.

Le composé ne possède pas la fonction cétone. On a donc affaire à un composé chloré dont une partie du chlore s'est fixée vraisemblablement sur le cholestérol, de façon à remplacer le groupe — CHOH — par CHCl.

Enfin, 1 gr. de cholestérol traité par 15 gr. de tétrachlorure sans solvant a donné presque instantanément une masse dure rouge brun identique à la précédente.

N° 38. — Belladonnine, bellatropine et chlorotropane par MM. Max et Michel POLONOVSKI.

(31.1.1929.)

Dans aucun de ces chapitres la littérature chimique ne fourmille plus d'erreurs et de confusions que dans le groupe des petits alcaloïdes secondaires plus ou moins bien isolés, pour la plupart peu ou mal étudiés. Les traités les plus classiques se contentent d'enregistrer les publications des divers auteurs ; aussi charrient-ils, en les pérennisant, au milieu du llot des connaissances utiles, tout un fatras de données inexactes.

A cette dernière catégorie appartient la constitution de la belladonnine, alcaloïde qui se trouve à l'état naturel dans certaines solanées et qu'on obtient plus communément par isomérisation, en milieu alcalin ou acide, de l'apoatropine.

L'imprécision qui a régné jusqu'à présent sur la nature des produits de dégradation de cette base provient d'une part, de la confusion qui accompagna pendant longtemps la dénomination même

de la belladonnine et, d'autre part, de la variété des moyens mis en œuvre pour réaliser son dédoublement.

Le nom de belladonnine fut attribué pour la première fois par Lübekind (1) à un produit évidemment impur, ou plutôt à un mélange de bases retiré des eaux-mères de l'atropine (de l'atropa belladonna). Plus tard, Hubschmann (2) réserva ce terme à une substance mal définie, jaune, goudronneuse, accompagnant l'atropine dont elle contribue à gêner la cristallisation, et qui s'accumule dans les eaux-mères du sulfate.

En 1868 Kraut (3), décrit sous le nom de belladonnine un alcaloïde amorphe, toujours isolé des eaux-mères de cristallisation de l'atropine du commerce, et qui résiste à l'hydrolyse par l'eau de baryte à l'ébullition. Il lui attribue la formule $C^{17}H^{23}NO^{3}$. Mais c'est à Buccheim (4) que nous devons la première description exacte de ce dérivé et à Merling (5) la connaissance de sa véritable composition centésimale.

Le premier montra que cette base était décomposable par la potasse alcoolique en tropine et en un acide « belladonnique », différent des acides tropique et atropique; le second corrigea la formule de Kraut, en la ramenant à $C^{17}H^{21}NO^{2}$, et indiqua également que l'hydrolyse conduisait, à côté de la tropine, à un acide « isatropique ». Ces résultats ont été confirmés plus tard par Merck (6).

Entre temps, les travaux de Ladenburg et Roth (7) embrouillèrent plus qu'ils n'éclaircirent ce problème mal au point; car une nouvelle erreur allait naître provenant de la présence de scopolamine dans la matière première initiale, résidus de fabrication du sulfate d'atropine [ce qui fut démontré plus tard par Durkopf (8)]; la base issue de l'hydrolyse de ce qu'ils considéraient comme belladonnine n'était autre en effet que la scopoline; pour comble de confusion, cette scopoline elle-même fut prise à ce moment pour de la pseudotropine dont elle possède le point de fusion (108°).

Mais un volumineux travail de Hesse (9) allait bientôt tout remettre en question. Contrairement à Kraut, Merling et Merck cet auteur concluait, en effet, à la non-identité de la tropine et de la base de dédoublement de la belladonnine, et il appela cette nouvelle base « bellatropine ».

Après avoir montré que l'atropamine et l'apoatropine étaient identiques, Hesse indiqua un procédé pratique pour transformer cette dernière en belladonnine, soit par la chauffe prolongée au bain-marie en solution barytique, soit à 140°, en tube scellé, pendant 4 heures en milieu chlorhydrique concentré. La base amorphe obtenue, de formule $C^{17}H^{21}O^{2}N$, peu soluble dans l'eau et qui reste

(1) Lübekind, *Arch. de Pharm.*, 1926, t. **18**, p. 75.
(2) Hubschmann, *Schw. ch. Pharm.* 1858, p. 128.
(3) Kraut, *Ann.*, 1868, t. **148**, p. 236 et *D. ch. G.*, 1880, t. **13**, p. 165.
(4) Buchheim, *Arch. f. exp. Path.*, 1876, t. **5**, p. 472.
(5) Merling, *D. ch. G.*, 1884, t. **17**, p. 381.
(6) Merck, *Arch. Pharm.*, 1892, t. **230**, p. 134.
(7) Ladenburg et Roth, *D. ch. G.*, 1884, t. **17**, p. 152.
(8) Durkopf, *D. ch. G.*, 1889, t. **22**, p. 3183.
(9) Hesse, *Apoth. Zeit.*, 1890, n° **30** et *Ann.*, 1891, t. **261**, p. 87; 1982, t. **271**, p. 100 et 1893, t. **277**, p. 290.

inattaquée par la solution hydrolysante est la belladonnine. Hesse en a décrit deux sels : le chloroplatinate, fondant à 229° et le chloraurate, amorphe, fondant « au-dessus de 120° ».

En traitant cette belladonnine, ou l'apoatropine initiale elle-même, par de l'acide chlorhydrique concentré à 140° en tube scellé pendant 12 à 16 heures, il obtient de l'acide atropique et un mélange de deux bases : la belladonnine non attaquée et un produit de dégradation, *isomère de la tropine*, la *bellatropine*, qu'il décrit comme un amas de cristaux prismatiques baignant dans une huile et qu'il n'est pas arrivé à purifier suffisamment pour en déterminer les constantes physiques. Il crut cependant la caractériser avec assez de certitude d'abord par sa faible solubilité dans l'eau, ce qui la différencie de la tropine, et surtout par les deux sels suivants : 1° le chloroplatinate, longues aiguilles dorées, peu solubles dans l'eau froide ou l'alcool à 80°, solubles à chaud dans ces solvants d'où, après plusieurs cristallisations, Hesse l'obtient, pur (?) fondant à 212°. Il trouve à l'analyse Pt = 27.55 0/0. (Calcul pour $(C^8H^{15}O^4N)^2 PtCl^6H^2$ Pt = 27.67 0/0) et 2° le chloraurate, précipitant de ses solutions chaudes en prismes plats, fondant à 163° et pour lequel un dosage d'or lui donne Au = 40.61 0/0. (Calculé 40.91 0/0).

Telles sont les données que l'on retrouve consignées dans toutes les monographies et les traités généraux les plus consultés.

Malgré leur apparence de grande précision les conclusions de ce travail nous laissaient sceptiques à plus d'un titre. Tout d'abord nous ne voyions aucune possibilité de représentation schématique pour un troisième stéréoisomère inactif de la tropine et de la pseudotropine. D'autre part, la formation éventuelle d'un isomère de position (*) par suite d'une migration de la fonction alcoolique au cours d'un traitement par l'eau de baryte où HCl nous paraissait des plus improbables. Ces considérations, jointes à l'impression de grande confusion que nous laissait tout l'historique de la question, nous ont incités à reprendre ce problème et à tenter de l'élucider définitivement.

Nous nous sommes efforcés en premier lieu d'avoir la belladonnine avec le maximum possible de garantie de pureté (**). Car il s'agit ici d'une base amorphe, susceptible d'être souillée, soit de l'alcaloïde primitif non transformé, soit d'un de ses produits basiques d'hydrolyse. Il était donc indispensable de nous adresser aux rares sels cristallisés qu'on pouvait réaliser et que Hesse avait déjà signalés.

Par des reprises successives dans des solvants appropriés nous avons obtenu un chloroplatinate de belladonnine bien cristallisé et de point de fusion constant (F. 252° au lieu de 229° indiqué par Hesse). De même notre chloraurate fond à 168° (et non vers 120°).

En décomposant ces sels, qui présentaient des garanties suffi-

(*) MM. Troeger et Schwarzenberg (*Arch. de Pharm.*, 1921, t. 259, p. 207) ont signalé un isomère de ce genre isolé des résidus des produits d'hydrolyse de la cocaïne.

(**) Nous tenons à faire remarquer ici que même pour l'apoatropine les constantes physiques indiquées dans tous les traités ne sont pas exactes. Ainsi nous avons trouvé que le bromhydrate d'apoatropine pur fondait à 248° et non à 230-231°.

santes d'homogénéité, nous sommes revenus à la base d'où nous sommes partis pour étudier les produits de dédoublement.

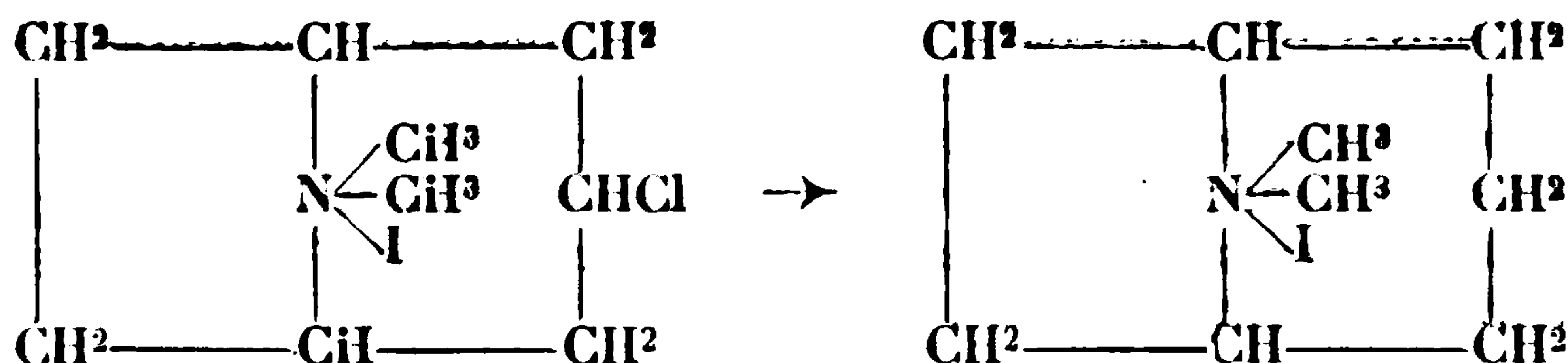
Nous avons tout d'abord vérifié que l'hydrolyse de la belladonnine par la potasse alcoolique à l'ébullition était intégrale et conduisait uniquement à la tropine. Comme acides nous avons trouvé un mélange d'acide atropique pur et d'acide atropique polymérisé, ce qui n'avait rien de surprenant, étant donné que l'acide atropique se polymérise très rapidement lorsqu'on le chauffe en milieu acide ou alcalin.

Nous avons de plus établi que la saponification de la belladonnine par l'acide sulfurique dilué au cinquième, à la température du bain-marie ou à l'ébullition, conduisait sensiblement au même résultat, si l'on fait abstraction de faibles quantités de tropidine qui se forment, à côté de la tropine, par l'action déshydratante de SO^4H^2.

Par contre la saponification par HCl concentré à 140°, effectuée suivant les indications mêmes de Hesse, nous a fourni un composé tout différent. Ni la base hydrolysée, ni aucun de ses sels ne répondent en quoi que ce soit aux données publiées par cet auteur et qui devraient caractériser sa *bellatropine*. L'analyse de la base nous a immédiatement révélé la présence du chlore, et bientôt nous avons pu reconnaître qu'il ne s'agissait pas d'un isomère de la tropine, mais tout simplement du 3-chlorotropane, formé par l'éthérification de l'oxhydrile alcoolique de la tropine.

La composition centésimale de ce dérivé $C^8H^{14}NCl$, ses caractères de solubilité tout différents de ceux de la tropine (très diminuée dans l'eau, très accrue dans l'éther) les constantes physiques de tous ses sels cristallisés (chlorhydrate, picrate, chloraurate, chloroplatinate, iodométhylate, N-oxyde, etc.) suffisent amplement à individualiser ce nouveau composé.

Sa constitution se trouve en outre pleinement élucidée par le passage en iodométhylate de tropane, que nous avons réalisé par réduction de son propre iodométhylate :



Lorsque dans notre mode opératoire on emploie l'acide bromhydrique concentré à la place de HCl, on obtient, dans les mêmes conditions, un dérivé bromé, le 3-bromotropane, tout à fait identique au composé décrit par Einhorn et Willstaetter.

L'apoatropine et la belladonnine ne sont d'ailleurs pas les seules bases qui fournissent dans ces conditions le chlorotropane. Nous nous sommes assurés que l'atropine et l'hyoscyamine y conduisent également et qu'en général *toutes les tropéines, ainsi que la tropine elle-même, traitées à 140° par HCl concentré donnent avec un excellent rendement l'éther halogéné de la tropine.*

La bellatropine décrite par Hesse est donc à rayer de la littéra-

ture chimique. Le corps que cet auteur avait décrit sous ce nom n'était pas un isomère nouveau de la tropine, mais un mélange de bases dont la principale, le *β-chlorotropane*, lui avait totalement échappé. La *belladonnine* est, comme l'atropine ou l'apoatropine, *un éther de la tropine*, mais un éther de l'acide atropique polymérisé moins attaquable par l'eau de baryte, parce que beaucoup moins soluble dans ces solutions.

Partie expérimentale.

Chloroplatinate et chloraurate de belladonnine.

Nous avons préparé la belladonnine en traitant au bain-marie 25 gr. de bromhydrate d'apoatropine (F. 218°) par une solution aqueuse, saturée à chaud, de 25 gr. de baryte. L'apoatropine base formée par décomposition de son bromhydrate entre peu à peu en solution, pendant que d'autre part une masse brunâtre, melliforme, se dépose lentement au fond du ballon. Au bout de 48 heures de chauffe, on décante la solution barytique qui contient, à côté du bromure de baryum, la majeure partie de l'atropate de baryum et la tropine formée au cours de l'hydrolyse partielle de l'apoatropine. La masse visqueuse qui reste dans le ballon est lavée plusieurs fois à l'eau et enfin extraite à l'éther. Cette solution éthérée est agitée avec de l'acide sulfurique normal. la liqueur légèrement acide soutirée et additionnée de CO^3K^2 est de nouveau extraite à l'éther. Après évaporation de ce véhicule on obtient la belladonnine sous forme d'un vernis transparent complètement exempt de tropine.

Exactement neutralisée par HCl dilué, elle nous a donné, après addition de chlorure de platine, un précipité jaune clair, caillebotté, qui cristallise dans l'alcool à 95° bouillant en paillettes jaune très pâle, fondant à 252°.

Analyse. — Subst. séchée à 110° : 0gr,0668 ; Pt = 0,0136, soit Pt = 20.47 0/0. — Calculé pour $(C^{17}H^{21}O^{2}N)^{2}.PtCl^{6}H^{2}$: Pt = 20.49.

Le chloraurate, précipité amorphe, se présente après reprise dans l'alcool bouillant, sous forme de lamelles jaune d'or qui brunissent fortement au-dessus de 150° et fondent vers 168°.

Par décomposition de ces deux sels par H^2S on obtient, après filtration, alcalinisation par CO^3K^2 et extraction à l'éther, la belladonnine parfaitement pure.

Action de HCl sur la belladonnine.

Nous avons traité la belladonnine (par fraction de 1 gr.) en tube scellé par 4 parties d'acide chlorhydrique concentré. La chauffe fut prolongée pendant 16 heures au bain d'huile à 140°. Après refroidissement les tubes présentent un grand dépôt brunâtre, mi-cristallin, mi-amorphe, que nous avons pu aisément séparer.

Ce dépôt, peu soluble dans l'éther même à chaud, très soluble dans l'alcool, est composé d'un mélange d'acide atropique et de ses polymères.

La solution chlorhydrique décantée est fortement concentrée au bain-marie et extraite à plusieurs reprises à l'éther qui s'empare

des dernières traces d'acide atropique; elle est alors évaporée à siccité. Le résidu repris par l'alcool absolu bouillant cristallise par refroidissement; les alcools-mères fournissent encore une quantité appréciable de chlorhydrate qu'on recristallise dans l'acétone.

Ces chlorhydrates ne sont pas encore homogènes : un dosage de chlore y révèle une proportion notable (environ 20 0/0) de chlorhydrate de bases non chlorées. Mais une seule recristallisation dans un mélange d'alcool et d'acétone suffit pour obtenir un chlorhydrate de chlorotropane rigoureusement pur, qui fond à 232-233°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},0965, dosage de HCl, AgCl 0.070; Cl 0/0 = 12.96. — Calculé pour $C^8H^{14}NCl$: HCl, Cl = 13.11 0/0. — Subst., 0^{gr},1402. Dosage total de Cl (Carius) AgCl = 0.214; Cl = 26.1 0/0. — Calculé pour $C^8H^{14}NCl$, HCl, Cl = 21.23 0/0.

3-Chlorotropane.

Les solutions aqueuses du chlorhydrate de chlorotropane additionnées de CO^2Na^2 précipitent instantanément la base, très peu soluble dans l'eau et qu'on extrait par l'éther avec la plus grande facilité. Cet éther, lavé à l'eau et séché ensuite sur CO^3K^2, abandonne, après distillations, une huile incolore, à odeur à la fois aminée et éthérée, rappelant vaguement celle de l'eucalyptus.

Cette huile est très soluble dans tous les solvants organiques et ne présente pas de tendance à la cristallisation. Elle bout vers 163-165° en se décomposant. On voit très nettement se former au sein du liquide en ébullition un dépôt insoluble dans l'éther, très soluble dans l'eau et donnant un précipité abondant avec NO^3Ag Le chlorotropane a donc subi à cette température une transformation partielle en chlorhydrate de tropidine.

Le chlorotropane est soluble dans tous les acides dilués, en donnant des sels qui cristallisent dans l'alcool ou l'acétone. Nous avons décrit plus haut le chlorhydrate.

Le chloroplatinate $(C^8H^{14}NCl)^2PtCl^6H^2$ est très peu soluble à froid dans l'eau et l'alcool. Il cristallise dans l'alcool dilué bouillant eu aiguilles jaune orangé, fondant à 227-228°.

Le chloraurate $C^8H^{14}NClAuCl^3HCl$, également peu soluble dans l'eau et l'alcool, eristallise en paillettes jaune d'or, fondant à 215°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},349, Au = 0.137 soit Au = 39.27 0/0. — Calculé : Au = 39.38 0/0.

Le sel le plus caractéristique du chlorotropane est son picrate, qui précipite de ses solutions diluées et cristallise facilement en longues aiguilles jaune clair. Il fond à 216-217° (le picrate de tropine fond à 228°, celui de pseudotropane à 258° et celui de tropidine à 285°).

Traité par une molécule de CH^3I en solution méthylique, le chlorotropane donne un iodométhylate, qui se dépose en quelques minutes sous forme de magnifiques prismes blancs fondant à 305-306°. Cet iodométhylate fut réduit en solution aqueuse par Zn et SO^4H^2 dilué; le zinc fut éliminé, après addition d'acétate de soude, par H^2S, ce dernier chassé par ébullition et la solution évaporée à siccité. Le résidu fut repris dans l'alcool absolu; en concentrant la solution alcoolique on obtient l'iodométhylate de tropane bien cristallisé.

N-oxyde du chlorotropane.

0gr,58 de chlorotropane furent dissous dans 2 cc. d'acétone et additionnés de 2 cc. d'eau oxygénée à 30 0/0. Au bout de 48 heures la solution, sensiblement neutre au tournesol, fut évaporée à froid dans le vide sulfurique. Le résidu, blanc, neutre au tournesol mais alcalin à l'hélianthine, est le N-oxyde de chlorotropane. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'acétone, insoluble dans l'éther. Avec HCl il donne un chlorhydrate, très soluble dans l'acétone chaude, d'où il cristallise par refroidissement (F. 210°). Il donne un picrate peu soluble dans l'eau et l'alcool et qui fond à 171-175°.

Traité par SO^2 l'aminoxyde régénère le chlorotropane que nous avons identifié par son picrate (F. 216°).

Action de HCl sur l'apoatropine, l'atropine et l'hyoscyamine.

L'apoatropine, l'atropine et l'hyoscyamine, traitées dans les mêmes conditions que celles décrites pour la belladonnine, c'est-à-dire chauffées en tube scellé au bain d'huile à 140° avec quatre volumes de HCl concentré, conduisent toutes trois au même chlorhydrate de chlorotropane (F. 232°). L'apoatropine donne, comme la belladonnine, un mélange d'acide atropique pur et polymérisé, tandis que l'atropine et l'hyoscyamine fournissent un dépôt acide plus cristallin, en majeure partie constitué par l'acide tropique.

Le rendement en chlorhydrate de chlorotropane fut dans tous ces cas d'environ 75 0/0.

Action de HCl sur la tropine.

1gr,5 de tropine, additionnés de 10 gr. de HCl, furent maintenus en tube scellé pendant 15 heures. La solution refroidie était légèrement goudronneuse. Après évaporation à siccité, le chlorhydrate repris dans l'alcool était un peu grisâtre; il fondait cependant assez bien à 240-241° et donnait un picrate fondant à 216°. Une analyse de chlore organique confirma la parfaite identité de ce produit avec le chlorotropane que nous avions obtenu à partir des tropéines.

Action de HBr sur la belladonnine et l'apoatropine.

3 gr. de belladonnine et 3 gr. d'apoatropine furent traités respectivement par 15 gr. d'acide bromhydrique concentré à 140° pendant 12 heures. Les solutions assez fortement colorées, décantées des acides solides, furent évaporées à siccité. Le résidu, après lavage à l'éther, fut repris dans l'alcool absolu. La solution alcoolique, décolorée par le noir animal, fut concentrée et abandonnée à 0°. Le bromhydrate de 3-bromotropane (F. 219°) cristallise. Analyse : substance, 0gr,1129, AgBr, 0,0738, soit HBr = 28,3 0/0. Calculé pour $C^8H^{14}NBr$ HBr HBr = 28,1 0/0. Nous l'avons identifié par son chloraurate (F. 158°) et son chloroplatinate (F. 211°). Nous avons également préparé le picrate (F. 205°).

RÉSUMÉ.

I. — La *belladonnine*, base amorphe (chloroplatinate F. 252°, chloraurate F. 168°) hydrolysée par la potasse alcoolique ou l'acide

sulfurique au cinquième se dédouble intégralement en tropine et acide atropique polymérisé.

II. — Traitée par HCl à 140° elle conduit à l'éther chloré de la tropine, le *3-chlorotropane*. La *bellatropine*, « *isomère de la tropine* » ne correspond donc à aucune réalité et est à rayer de la littérature chimique.

III. — Toutes les tropéines et la tropine elle-même donnent dans les mêmes conditions, avec HCl, le 3-chlorotropane et avec HBr le 3-bromotropane.

N° 39. — Note sur le mécanisme de la fermentation alcoolique; par M. A. J. KLUYVER.

(13.2.1929.)

Nous venons de prendre connaissance du mémoire de M. A. Favorsky publié dans ce *Bulletin* (4e série, t. 43, p. 551; 1928). A la fin de ce mémoire l'auteur donne quelques considérations sur le mécanisme de la fermentation alcoolique en écrivant : « Toute la marche de la transformation du glucose représente une série de réactions conjuguées d'oxydation et de réduction simultanées, les transformations moléculaires que nous avons observées possèdent le même caractère, c'est pourquoi il y a assez de causes pour admettre que toutes ces réactions, d'un mécanisme analogue, se produisent sous l'influence d'un seul ferment, qui doit être nommé « l'oxyréductase » de la fermentation alcoolique ».

L'auteur continue alors comme suit :

« Cette idée, que je me suis permis d'exprimer dans une communication préalable sur le mémoire donné (1), a évidemment mûri dans l'esprit de plusieurs biochimistes, étudiant les procédés de la fermentation. La même idée fut exprimée par M. S. Kostytschew (2) avec une argumentation correspondante *et un peu plus tard* (3) par M. A. Kluyver (4). »

Quoique M. Favorsky ait tout à fait raison en observant que l'essence de sa conception de la fermentation alcoolique se retrouve complètement dans plusieurs travaux publiés par mes collaborateurs et moi à ce sujet, je dois faire remarquer que je ne suis pas d'accord avec quelques mots soulignés dans la citation précédente.

En général, il convient de considérer les questions de priorité dans le domaine de la science comme étant de peu d'importance. Toutefois le fait que M. Favorsky ne s'est pas contenté de mentionner les idées correspondantes de M. Kostytschew et de moi, mais au contraire a fixé expressément l'ordre de succession des divers travaux justifie la composition de cette note.

Tout en nous réjouissant du soutien offert par le savant russe à une thèse rédigée et soutenue par nous depuis plusieurs années, il nous faut faire observer qu'évidemment M. Favorsky n'a pas très bien lu notre mémoire qu'il a cité.

(1) Al. Favorsky, *Bull. Soc. chim.* (4) 1926, *t.* 39, p. 216.
(2) Kostytschew, *Zeit. f. physiol. Ch.*, 1926, t. 154, p. 263.
(3) Nous soulignons (Kl).
(4) A. J. Kluyver, *Zeit. f. physiol. Ch.*, 1926, t. 158, p. 111.

Autrement il ne lui aurait pas échappé que dans cette note fut remarqué que les idées publiées par M. Kostytschew dans son travail cité avaient été aussi exprimées nettement dans une communication de M. Donker et moi publiée ultérieurement.

Ce mémoire dont la traduction anglaise est intitulée : « The catalytic transference of hydrogen as the basis of the chemistry of dissimilation processes » fut présenté à la séance de l'Académie des Sciences d'Amsterdam du 28 février 1925. Le texte hollandais fut publié au mois d'avril et la traduction anglaise suivit peu après (*Proceedings Kon. Acad. v. Wet. A'dam.*, vol. **28**, p. 605; 1925).

Dans ce mémoire M. Donker et moi ont donné des arguments en faveur de la conception que non seulement la fermentation alcoolique mais aussi tous les autres processus de fermentation et même tous les autres processus dissimilatoires peuvent être réduits à une chaîne d'oxyréductions, c'est-à-dire à un transport catalytique d'hydrogène.

Cette idée fut développée un peu plus tard dans un mémoire plus détaillée de M. Donker et moi sous le titre « Die Einheit in der Biochemie » (5).

Tandis que les lignes précédentes suffiront pour donner la conviction que l'ordre de succession des divers travaux sur la nouvelle conception des fermentations ne correspond pas à l'ordre indiqué dans le mémoire de M. Favorsky, nous voulons profiter de l'occasion pour ajouter que l'application de notre théorie générale au cas spécial de la fermentation alcoolique fut élaborée dans plusieurs publications de M. Struyk et moi (6).

Le lecteur français trouvera une introduction à notre manière de voir dans un article publié récemment dans les *Annales de Brasserie et Distillerie* (7). Cet article est le compte rendu d'une communication présentée au Congrès international de la Vigne et du Pin maritime, à Bordeaux, juin 1928.

N° 40. — Le dosage de l'azote par le procédé Kjeldahl appliqué à l'analyse des matières colorantes et des produits intermédiaires; par P. SISLEY et M. DAVID.

(11.2.1929.)

La méthode de dosage de l'azote organique qui utilise la destruction de la substance au moyen de l'acide sulfurique et le titrage de l'ammoniaque engendrée a été découverte par Heintz et Ragsky, Hoppe-Seyler et Grete, mais c'est J. Kjeldahl en 1883 qui a proposé la méthode simple et pratique qui porte son nom (1).

Ce procédé s'est rapidement substitué à la méthode à la chaux sodée, particulièrement pour le dosage de l'azote organique dans les engrais.

(5) A. J. KLUYVER et H. J. L. DONKER, *Chemie der Zelle und Gewebs*, 1926, t. **13**, 134.

(6) A. J. KLUYVER et A. P. STRUYK, *Proceedings Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam*, 1926, t. **29**, p. 322; *Ibid.*, 1927, t. 30, p. 871; *Ibid.*, 1928, t. 31, p. 882. Voir aussi la thèse de M. A. P. STRUYK, *Onderzoekingen over de alcoholische gisting, Delft*, 1928, (en hollandais).

(7) *Annales de la Brasserie et de la Distillerie*, 1928, t. **27**, p. 113.

On a cependant vite reconnu que si l'on peut doser l'azote avec exactitude dans un assez grand nombre de substances, il y a des cas où la méthode est en défaut et donne des résultats trop faibles. C'est par exemple celui des substances dans lesquelles l'azote est lié à l'oxygène ou à lui-même.

On a préconisé un très grand nombre de modifications au procédé original de Kjeldahl afin de le rendre plus rapide et applicable à un plus grand nombre de substances.

Ces modifications ont porté : 1° sur le catalyseur employé. On a successivement préconisé le permanganate (Kjeldahl), (Sœrenson et Petersen) (2), le bioxyde de manganèse et le phosphate manganique (Rivière et Bailhache) (3), le mercure (Wilfarth), l'oxyde et le sulfate mercurique, le biiodure de mercure (Soborowski) (4), le sulfate de cuivre, le cuivre précipité (Kurscher et Scharrer) (5), le chlorure de platine (Ling et Price) (6), l'acide molybdique, l'acide vanadique, (Rivière et Bailhache) (7), (Oeefe-Marino et Gonnelli-Parri) (8), le peroxyde de fer (9), l'acide perchlorique (Mears et Hussey) (10), le persulfate de potassium (Scott-Pittarelli) (11), le bichromate de potassium (Kruger) (12), et enfin l'eau oxygénée (Kleemann) (13).

On a ensuite cherché à additionner l'acide sulfurique de substances destinées à élever la température de la réaction en même temps qu'elles agissaient comme agents déshydratants, tel est le cas de l'acide phosphorique déjà préconisé par Kjeldahl et utilisé dans de nombreux procédés. Cette substance active considérablement la réaction. mais a l'inconvénient d'attaquer le verre et comme Fleury et Levaltier l'ont montré (14) a une action paralysante sur le catalyseur au cuivre. Rivière et Bailhache ont essayé de lui substituer l'acide borique (15). L'innovation la plus intéressante a été l'emploi du procédé Gunning (16) qui utilise le mélange sulfate de potasse et acide sulfurique. Cette méthode qui diminue considérablement le temps de chauffage s'est très rapidement généralisée dans les laboratoires industriels.

L'addition de catalyseurs au mélange de sulfate de potasse et d'acide sulfurique a permis de diminuer considérablement le temps de chauffage, tel est, par exemple, le cas des procédés Williers et Moreau-Talon (17) qui utilisent le mercure et Arnold et Wedemeyer qui utilisent conjointement les deux catalyseurs cuivre et mercure (18).

Dans nos recherches nous avons employé une méthode déjà utilisée par Sisley en 1899 pour le dosage de l'azote dans la fibroïne (19).

0,50 à 1 gr. de substance sont chauffés dans un ballon en pyrex de 250 cc. avec 0gr,5 de $CuSO^4$ anhydre, 10 gr. de K^2SO^4 et 20 cc. H^2SO^4 66°. On chauffe d'abord avec précaution, puis lorsque le mélange ne mousse plus on chauffe vivement.

En 15 à 30 minutes les substances organiques les plus difficiles à attaquer sont complètement détruites. La fin de l'attaque est indiquée par la coloration bleu pur de l'essai.

L'activité de cette méthode est due à la solubilité du catalyseur $CuSO^4$ dans le bisulfate de potassium acide. On doit se tenir aux proportions indiquées car une teneur plus grande en acide sulfu-

rique par exemple diminue considérablement la rapidité de la combustion.

Ce procédé est utilisé actuellement comme méthode officielle de dosage de l'azote dans les soies chargées par le service des douanes en France et est utilisé dans de nombreux laboratoires industriels, particulièrement en Amérique dans les stations agronomiques et pour les microdosages dans les laboratoires biologiques (20).

Les perfectionnements apportés à la méthode originale de Kjeldahl ont permis de la rendre applicable à un grand nombre de substances auxquelles le procédé original ne convenait pas.

C'est ainsi que la méthode ci-dessus nous a permis de doser avec exactitude l'azote dans la tyrosine, la lysine, la créatine, la créatinine, l'histidine, la pyridine, la diphénylamine, le méthylindol, la guanidine, l'acide urique, la mélamine, la quinine, la pipérazine, substances réputées difficiles à analyser.

Il est cependant un certain nombre de substances avec lesquelles la méthode est en défaut, tel est le cas d'un certain nombre de dérivés nitrés, nitrosés, de composés azoxyques et azoïques et de chaînes fermées azotées telles que les pyrazolones par exemple.

De nombreuses méthodes ont été préconisées pour rendre applicable le procédé Kjeldahl aux substances dans lesquelles l'azote est lié à l'oxygène ou à lui-même. Ces méthodes ont fait l'objet d'une étude très intéressante de MM. Fleury et Levaltier (21).

Ces procédés utilisent deux voies différentes :

1° On a cherché à additionner le dosage d'une substance capable de favoriser la transformation de l'azote en ammoniaque au cours de l'attaque. Tel est le cas de l'addition de glucose ou de sucre préconisée par Defert, de phénol (22), d'acide salicylique, d'acide benzoïque (Arnold et Wedemeyer) d'acide oxalique, d'étain en limaille, de cuivre précipité, Kuschner et Scharrer (23).

2° On a cherché à transformer les groupements nitrés, nitrosés azoïques, etc... en groupements amidés par réduction de la substance avant l'attaque par l'acide sulfurique. Tels sont les procédés qui utilisent le zinc comme le procédé Wehler et Jamiason (24). l'étain Ervind Boedtker (25), le protochlorure d'étain Kruger (26).

3° On a utilisé des méthodes mixtes réunissant ces deux procédés comme dans le procédé Iodlbauer qui emploie le phénol et la poudre de zinc utilisés aussi par Chenal (27), et le procédé Fleury et Levaltier qui emploient le zinc et l'acide benzoïque (21).

Certaines de ces méthodes permettent de doser l'azote avec exactitude à partir de substances qui échappaient aux dosages directs, mais il n'en est aucune qui soit d'une application générale.

C'est cette lacune que nous avons cherché à combler en utilisant une méthode qui permette de doser avec exactitude l'azote dans tous les dérivés nitrés, nitrosés azoxyques et azoïques.

Nous avons cherché d'abord à nous rendre compte des causes qui occasionnent des pertes dans le dosage direct. Cette étude a déjà fait l'objet de recherches par certains auteurs.

On a attribué le déficit en azote à l'oxydation d'une partie de l'azote ammoniacal sous l'influence du catalyseur.

En réalité certains catalyseurs donnent des pertes par oxydation

avec mise en liberté d'azote comme cela a été démontré par Delépine (28) d'une part et Van Dam (29) de l'autre pour le platine, par Moreigne, pour les perchlorates (30), par Kempf, pour les persulfates (31), par Rivière et Bailhache, pour MnO^2 et les sels de manganèse (32), enfin par Phelps d'une part (33) et Frear Thomas et Edmiston d'autre part (34), pour le permanganate, lorsqu'on l'utilise avant que l'attaque soit suffisamment avancée.

Nous sommes, néanmoins, d'accord avec Causse (35) pour reconnaître que le cuivre est le meilleur catalyseur et la méthode que nous avons décrite précédemment ne donne aucune perte en azote avec le sulfate d'ammoniaque.

Etude des dérivés nitrés.

Le dosage direct donne des pertes assez considérables avec un très grand nombre de substances ainsi que le démontrent les tableaux publiés à la fin de cette étude.

Il est très curieux de constater des différences considérables suivant les positions occupées par les groupements nitrés.

C'est ainsi que le métanitraniline donne un dosage direct très exact alors que la paranitraniline donne une faible perte et l'orthonitraniline une perte de 21 0/0.

L'orthonitrophénol donne au contraire un dosage direct exact, alors que le paranitrophénol donne une légère perte et le métanitrophénol une perte plus considérable.

Ces faits avaient déjà été signalés par Margoches et Erwin Wogel (36) pour les mononitrophénols, les acides nitrobenzoïques et les nitrobenzaldéhydes.

Ces résultats peuvent s'expliquer si l'on considère une cause de perte qui n'a pas, à notre connaissance, été signalée et qui est due à la volatilisation d'une partie de la substance ayant son attaque par l'acide sulfurique.

Cette volatilisation ne se produit jamais quand l'azote se trouve sous forme aminée, mais s'observe particulièrement avec certains dérivés nitrés.

Il est en effet facile de constater avec le nitrobenzène, le paranitrotoluène, l'orthochlorobenzène que ces substances distillent en partie avant l'attaque complète par l'acide sulfurique. Avec ces corps la perte en azote est due uniquement à la volatilisation d'une partie de la substance.

Nous l'avons mis en évidenee en les sulfonant au préalable avant de procéder à l'attaque.

Pour cela 1 gr. de la substance a été chauffé pendant une heure à 100° avec 20 cc. d'oléum à 30 0/0 puis 2 heures à 120°, on a ensuite ajouté 10 gr. de K^2SO^4 et $0^{gr},5$ $CuSO^4$ et on a terminé le dosage de la manière habituelle. Ces substances ayant perdu leur volatilité par sulfonation ont donné des chiffres en azote corrects, alors que le dosage direct avait donné des pertes importantes ainsi que le montrent les chiffres ci-dessous (tableau I).

Cette méthode ne peut cependant être généralisée car beaucoup de substances échappent plus ou moins à la sulfonation et

TABLEAU I.

	Azote 0/0		
	Dosage direct	Dosage après sulfonation	Chiffre théorique
Nitrobenzène	6.37	11.20	11.38
Paranitrobenzène	6 09	10.00	10.21
Orthochloronitrobenzène	3.92	8.82	8.88

les pertes sont seulement réduites, tel est le cas par exemple des corps suivants (tableau II).

TABLEAU II.

	Azote 0/0		
	Dosage direct	Dosage après sulfonation	Chiffre théorique
Paranitrochlorobenzène	4.55	7.84	8.88
Orthonitrotoluène	7.40	8.80	10.21
Métadinitrobenzène	7.70	15.26	16.66
Dinitrochlorbenzène	9.87	11.34	13.82
Acide picrique	12.67	14.14	18.34
Dinitroalphanaphtol sel de Ca.	3.65	5.32	9.24

Enfin, il est des cas où l'attaque avec l'oléum donne des pertes plus grandes que le dosage avec l'acide sullurique ordinaire ce qui montre que la perte en azote est due à d'autres causes (tableau III). Exemple :

TABLEAU III.

	Azote 0/0		
	Dosage direct	Dosage après sulfonation	Chiffre théorique
Dinitrophénétol	9.52	6.16	13.20
Hexanitrodiphénylamine	14.56	11.06	22.32

Nous avons ensuite examiné les différentes méthodes qui utilisent l'addition de différentes substances au dosage.

Nous avons pris comme type l'acide picrique qui donne au dosage direct une perte en azote d'environ 25 0/0. Nous avons utilisé non seulement les substances déjà préconisées. Phénol, sucre, glucose, acide benzoïque, acide salicylique, mais aussi, toute une série de substances organiques diverses.

Dans chaque essai on employait pour 0gr,50 d'acide picrique pur 1 gr. de chaque adjuvant.

Les substances suivantes sont restées sans action (tableau IV) :

TABLEAU IV.

	Azote 0/0	
	Trouvé	Chiffre théorique
Dosage direct	12.60	18.34
Acide benzoïque	12.60	
Benzène	11.90	
Toluène	12.52	
Acide oxalique	12.32	
Acide acétique	12.71	
Acide formique	13.04	
Anhydride phtalique	12.71	

Toute une série de substances ont donné une diminution de la perte en azote, nous indiquerons à titre d'exemple (tableau V):

TABLEAU V.

	Azote 0/0	
	Trouvé	Chiffre théorique
Dosage direct	12.60	18.34
Naphtalène	13.86	
Alcool	14.28	
Acide salicylique	14.56	
Sulfochlorure de toluène	15.40	
Glycérine	16.24	
Formol	16.24	
Acide citrique	17.50	
Terpène	17.64	
Huile d'olive	17.78	
Phénol	17.85	
Furfurol	17.92	
Acide tartrique	18.06	
Acétone	18.06	
Acide gallique	18.06	

Enfin les corps suivants ont donné un dosage correct (tableau VI).

TABLEAU VI.

	Azote 0/0 Trouvé	Azote 0/0 Chiffre théorique
Glucose	18.13	18.34
Sucre	18.20	
Quinone	18.30	
Quinone sulfonique	18.34	
Hydroquinone	18.20	
Résorcine	18.20	
Pyrocatéchine	18.20	
Pyrogallol	18.20	
Anthracène	18.30	
Acide lactique	18.34	
Bétanaphtol	18.20	

Si on examine les différentes substance actives on s'aperçoit que ce sont celles qui charbonnent beaucoup et déjà à basse température donnent un abondant dégagement de SO^2.

Nous avons cherché quels étaient les corps adjuvants les plus actifs en faisant une série d'essais avec des doses de plus en plus faibles. Nous avons ainsi reconnu que les meilleurs étaient le pyrogallol, la pyrocatéchine et l'hydroquinone ainsi que le montre le tableau suivant dans lequel on a employé $0^{gr},5$, d'acide picrique et $0^{gr},3$ de la substance activante (tableau VII).

TABLEAU VII.

	Azote 0/0 Trouvé	Azote 0/0 Chiffre théorique
Pyrogallol	18.27	18.34
Hydroquinone	18.06	
Pyrocatéchine	18.06	
Anthracène	17.78	
Bétanaphtol	17.78	
Résorcine	17.71	
Acide lactique	17.66	
Acide gallique	17.61	
Sucre	17.50	
Quinone	17.22	
Phénol	14.70	
Acide tartrique	14.28	

Nous attribuons l'action favorable de certaines de ces substances au fait qu'elles exercent une action réductrice sur l'acide sulfurique à basse température engendrant ainsi de l'acide sulfureux naissant qui produirait la réduction des groupements nitrés.

Nous croyons l'avoir mis en évidence en substituant à ces substances organiques l'acide phosphoreux.

On procède à l'attaque comme d'habitude en ajoutant en sus pour $0^{gr},5$ d'acide picrique 5 gr. d'acide phosphoreux ; c'est probablement aussi à la même cause que le procédé Kruger au cuivre précipité doit son efficacité avec un certain nombre de substances. Exemple :

	Azote 0/0 Trouvé	Azote 0/0 Chiffre théorique
5 gr. d'acide phosphoreux.............	18.13	18.34
1 gr. Cu, 10 gr. SO^5K^2, 20 cc. SO^4H^2...	18.13	

Nous avons essayé l'acide pyrogailique avec un très grand nombre de substances nitrées, dans certains cas il donne comme avec l'acide picrique d'excellents résultats et peut se substituer avantageusement aux corps déjà utilisés comme l'acide benzoïque, l'acide salicylique, l'alcool, le sucre, le glucose, mais le procédé ne saurait être généralisé car il n'évite pas les pertes par volatilisation déjà signalées et même avec certains corps non volatils donne des pertes sensibles.

Dérivés nitrosés.

Le dosage direct nous a donné des résultats exacts avec la nitrosodiméthylaniline, le paranitrosophénol, le nitrosophénolparasulfonique et des pertes sensibles avec la binitrosorésorcine et le nitrosobétanaphtol. Ces pertes sont évitées par l'emploi de l'acide pyrogallique.

Dérivés azoxyques.

Le dosage direct donne des pertes sensibles avec l'azoxytoluène et l'azoxyaniline, ces pertes sont presque annulées par l'emploi de l'acide pyrogailique.

Colorants azoïques.

Une classe de composés où le dosage d'azote peut donner des résultats très précieux pour leur identification est celle si nombreuse des colorants azoïques.

La méthode directe nous a donné des résultats très exacts avec les corps suivants (tableau VIII).

D'autre part, les colorants suivants nous ont donné des pertes plus ou moins importantes allant pour certaines substances jusqu'à 60 à 70 0/0 de l'azote total (tableau IX).

Si l'on examine ces deux tableaux on remarque que les substances qui donnent des résultats corrects au dosage direct sont des colorants dans lesquels la chaîne azoïque est fixée en para par rapport aux groupements OH ou NH^2 ; alors que ceux qui donnent des pertes plus ou moins importantes en azote sont des colorants orthoxy ou orthoamidoazoïques. Cette différence tient probablement à ce que ces derniers colorants peuvent exister sous la forme tautomère hydrazonique.

TABLEAU VIII.

	Azote 0/0	
	Trouvé	Chiffre théorique
Azobenzène	15.20	15.38
Hydrazobenzène	15.08	15.21
Amidoazobenzène	21.15	21.31
Amidoazotoluène	18.40	18.66
Diméthyl amidotoluène azoanisol	14.70	14.84
Benzène azoalphanaphtylamine chlorhydrate	14.25	14.81
Parasulfobenzène azodiméthylaniline	13.25	13.72
Parasulfobenzène azodiphénylamine	11.58	11.86
Benzène azophénol	13.95	14.14
Diamidoazobenzène chlorhydrate	22.60	22.44

TABLEAU IX.

	Azote 0/0	
	Trouvé	Chiffre théorique
Orangé 2 sel de sodium cristallisé à 5 H^2O	2.10	6.34
Chrysoïne anhydre	3.05	8.86
Ponceau cristallisé sel de sodium à 7 H^2O	3.08	4.45
Benzène azorésorcine (Soudan G.)	9.66	13.33
Roccelline cristallisée à 7 H^2O	4.49	5.53
Benzène azobétanaphtol (Soudan I.)	4.55	11.29
Paranitrobenzène azorésorcine	9.52	16.21
Paranitrobenzène azobétanaphtylamine	13.60	19.17
Chrysophénine cristallisée à 10 H^2O	5.88	6.76
Sel de sodium de l'orangé G cristallisé à 5 H^2O	1.33	5.16
Crocéine brillante cristallisée anhydre	3.50	12.28
Benzopurpurine cristallisée à 10 H^2O	7.98	9.39
Naphtalène azobétanaphtol, roccelline insoluble	8.23	9.39

Dans le cas des colorants renfermant du bétanaphtol nous avons constaté que la perte en azote était due à un dégagement très manifeste d'azote pendant la Kjeldahlisation. Il est très probable qu'il y a décomposition de l'azoïque avec formation du diazo lequel perdrait son azote sous l'influence de la chaleur. Ce serait une action analogue à celle observée par Juillard dans l'action de l'acide nitrique sur l'orangé IV (37), et par Seyewetz et Chaix, dans l'action des hypochlorites sur les colorants azoïques (38).

L'emploi de l'acide pyrogallique, de même que celui du sucre et du cuivre précipité permet d'obtenir des résultats exacts avec certaines substances qui échappent au dosage direct, mais la méthode n'est pas générale et comporte de trop nombreuses exceptions pour être recommandée.

Nous avons alors cherché un procédé qui soit d'une application générale. Pour cela nous avons étudié les diverses méthodes qui utilisent la réduction préalable des groupements nitrés ou azoïques.

Nous avons pu en utilisant les diverses méthodes proposées obtenir des résultats exacts avec un assez grand nombre de substances mais aucune méthode n'est d'une application générale. Les meilleures se sont montrées celles qui utilisent l'étain ou le protochlorure d'étain en deux temps, mais la présence de ce métal retarde considérablement l'attaque sulfurique et la réduction de certaines substances est très difficile et souvent incomplète.

Nous avons enfin utilisé avec succès les propriétés réductrices si précieuses de l'hydrosulfite de soude.

Ce réactif avait déjà été utilisé par Ranker (39), en milieu sulfurique en présence d'acide salicylique mais cette méthode n'est pas applicable à un assez grand nombre de substances.

En publiant notre méthode, nous pensons qu'elle rendra des services spécialement pour le contrôle et l'analyse des matières colorantes et des produits intermédiaires. Nous signalons qu'elle ne convient pas au dosage de l'azote dans les pyrazolones.

Mode d'application.

On pèse $0^{gr},5$ à 1 gr. de substance à analyser suivant sa richesse en azote, on la place dans un ballon en pyrex de 250 cc., on ajoute 10 cc. d'alcool pur, puis 5 d'eau distillée. On chauffe, puis on ajoute 2 à 4 gr. d'hydrosulfite de soude par fraction de 1 gr. en portant à l'ébullition au réfrigérant ascendant après chaque addition. Avec les substances facilement solubles et réductibles il n'est même pas besoin de porter à l'ébullition et la décoloration est très rapide.

Les substances insolubles ou peu solubles dans l'eau doivent être pulvérisées très finement. Lorsque la réduction est terminée, ce qui demande au plus 10 à 15 minutes avec les substances les plus réfractaires, on laisse refroidir, puis on ajoute 10 cc. d'acide sulfurique à 66° et on chauffe modérément en inclinant le col du ballon de façon à chasser la majeure partie de l'alcool, lorsque le liquide commence à mousser on ajoute 0,5 de $CuSO^4$ puis 6 à 8 gr. de SO^4K^2 (10 gr. moins le poids de l'hydrosulfite employé) et enfin, 12 cc. d'acide sulfurique.

On termine le dosage en chauffant d'abord modérément, puis ensuite fortement. La fin de l'opération est indiquée par la coloration bleu pur du liquide, ce qui exige de 20 à 30 minutes.

On étend à 300 cc. dans un Erlenmeyer de 700 cc., puis on ajoute un excès de soude caustique à 36° soit 100 cc., 5 cc. de solution de Na^2S à 20 0/0 fraîchement préparée et enfin un peu de grenaille de zinc.

Pour la distillation nous utilisons l'appareil Wagner, la majeure partie de l'ammoniaque passe en 1/4 d'heure mais pour éliminer

TABLEAU X.

	Azote 0/0		
	Dosage direct	Méthode Sisley David	Chiffre théorique
Dérivés nitrés :			
Nitrobenzène	6.37	11.20	11.38
Orthonitrotoluène	7.40	10.10	10.21
Paranitrotoluène	6.09	10.05	10.21
Orthonitrochlorbenzène	3.92	8.75	8.88
Paranitrochlorbenzène	4.55	8.88	8 88
Métadinitrobenzène	7.70	16.90	16.66
Trinitrotoluène	8.65	18.40	18.50
Alphanitronaphtaline	7.35	8.05	8.03
Trinitrométaxylène	9.80	16.24	16.47
1.5-Dinitronaphtaline	11.50	15.10	15.05
Phénylacétylène orthonitré	explose	9.45	9.52
Paranitrophénol	9.31	10.01	10.07
1.2.4-Dinitrophénol	9.45	15.19	15.21
Métanitrophénol	8.05	10.	10.07
Acide picrique	12.67	18.40	18.34
Acide picramique	15.40	20.86	21.10
Dinitroalphanaphtol, sel de Ca $6H^2O$	3 65	9.10	9.24
Dinitrophénétol	9.52	13.10	13.20
Paranitroanisol	8.82	9.10	9.15
Orthonitraniline	16.10	20.50	20.28
Paranitraniline	19.04	20.10	20.28
Dinitraniline	18.50	22.70	22.95
Paranitroorthoanisidine	14.20	16.35	16.66
Tétranitrodiméthylaniline (Tétryl)	15.40	23.80	23 25
2.4-Dinitrodiphénylamine	11.62	15.83	16.21
Oxydinitrodiphénylamine	14.	15.12	15.27
Amidodinitrodiphénylamine	15.96	20.10	20.51
Oxychlorodinitrodiphénylamine	11.30	13.30	13 56
Thiodinitrodiphénylamine	11.62	14.28	14.53
2.4-Dinitrométhyldiphénylamine	7.80	10.60	10.75
Héxanitrodiphénylamine	14.56	22.00	22.32
Acide orthonitrocinnamique	5.46	7.40	7.25
Dinitrodioxyanthraquinone, sel de Na	5.32	7.68	7.51
Dérivés nitrosés :			
Dinitrosorésorcine	14.10	11.25	16.66
Nitrosobétanaphtol	6.10	8.10	8.03

	Azote 0/0		
	Dosage direct	Méthode Sisley David	Chiffre théorique
Azoxyques :			
Azoxytoluène	10.12	12.60	12.38
Azoxyaniline	18.80	21.35	21.81
Azoïques :			
Orangé 2 sel de sodium à $5H^2O$	2.10	6.25	6.31
Chrysoïne anhydre	3.05	8.71	8.86
Ponceau cristallisé sel de Na à $7H^2O$	3.08	4.15	4.45
Benzène azorésorcine (Soudan G.)	9.66	13.72	13.33
Rouge de méthyle, dichlorhydrate de l'acide libre	10.01	12.05	12.28
Roccelline cristallisée à $7H^2O$	4.69	5.50	5 53
Benzène azobétanaphtol (Soudan I.)	4.55	11.10	11.29
Paranitrobenzène azorésorcine	9.52	16.21	16.21
Paranitrobenzène azobétanaphtylamine.	13.60	18.89	19.17
Chrysophénine cristallisée à $10H^2O$	5.88	6.58	6.76
Crocéine brillante anhydre	3.50	12.04	12.28
Benzopurpurine cristallisée à $10H^2O$	7.98	9.45	9.39
Roccelline insoluble	8.23	9.21	9.39

les dernières traces il faut prolonger l'ébullition pendant 3/4 d'heure, le meilleur indicateur est le rouge de méthyle.

Dans un tableau X nous donnons les résultats excellents obtenus avec un grand nombre de substances qui donnaient de fortes pertes par le dosage direct.

BIBLIOGRAPHIE

1. Kjeldahl, *Zeitsch. fur. Anal. Chem.*, t. **22**, p. 360.
2. *Ibid.*
   Soerensen et C. Peterson, *Zeit. phys. Ch.*, t. **39**, p. 513-525, 1913, t. **31**, p. 10.
3. C. Rivière et G. Bailhache, *Bull. Soc. chim.*, 1896, t. **15**, p. 806.
4. M. et I. Soborowski, *Ann. Chim. anal. et Chimie appl.*, 9.1922, t. **4**, p. 266-267.
5. Karl Kurschner et Karl Scharrer, *Zeit. für Anal. Chem.*, 1926, t. **68**, p. 1-11.
6. A. Ling et W. Price, *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 5.1922, t. **41**, p. 149-150.
7. C. Rivière et G. Bailhache, *loc. cit.*

8. *Ibid.*
OELFE, *Zentrall. Hall*, 1911, p. 112.
L. MORINO et F. GONNELLI, *Atti Accad. Linc.*, 4.1917, t. **23**, p. 523-530.
Walter PARRI, *Giorn. farm. Chim.*, 1923, t. **71**, p. 253.
9. C. RIVIÈRE et G. BAILHACHE, *loc. cit.*
10. B. MEARS et R. HUSSEY, *J. Ind. and. Eng. Chemistry*, 11.1921, t. **13**, p. 1054-1056.
11. L. C. SCOTT et R. MYERS, *Am. Chem. Soc.*, 5.1917, t. **39**, p. 1044-1051.
E. PITTARELLI, *Revistica critica di clinica medica*, Florence 4.1919, n° **12**, p. 22.
12. KRUGER, *D. ch. G.*, t. **27**, p. 609.
13. KLEEMANN, *Z. Angew. Ch.*, 7.1921, t. **34**, p. 625.
14. Paul FLEURY et Henri LEVALTIER, *Journ. de Ph. et de Ch.*, 2.1924, t. **29**, p. 137-148.
15. G. RIVIÈRE et G. BAILHACHE *Bull. Soc. chim.*, 1896, t. **15**, p. 806.
16. J. W. GUNNING, *Zeitsch. fur. Anal. Chem.*, 1889, t. **28**, p. 188.
17. A. WILLIERS et M. A. MOREAU-TALON, *Bull. Soc. chim.*, 1918, t. **23**, p. 308.
18. C. ARNOULD et WEDEMEYER, *Zeit. für Anal. Chem.*, 1891, t. **31**, p. 525.
19. P. SISLEY, *Bull. Soc. chim.*, 5.1899, t. **21**, p. 708. — *Rev. Gen. Mat. Col.*, 1907, t. **21**, p. 97.
20. E. L. KENNAWAY, *Biochem. Journ.*, 1921, t. **15**, p. 510-512.
Arnold HARN, *Dent. Med. Wochschr.*, 9.1920, t. **46**, p. 428.
21. Paul FLEURY et Henri LEVALTIER, *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. **37**, p. 330-335.
22. MARGOSCHES, E. SCHEINOST et W. VOYNER, *D. ch. G.*, 9.1925, t. **58**, p. 1850-1857.
23. Karl KUSCHNER et Karl SCHARRER, *loc. cit.*
24. WHEELER et JAMIASON.
25. Erwind BOEDTKER, *Bull. Soc. chim.*, 1906, t. **35**, p. 827.
26. KRUGER, *D. ch. G.*, t. **27**, p. 1633.
27. L. CHENAL, *Bull. Soc. chim.*; 1892, t. **7**. p. 321-327.
28. DÉLÉPINE, *Bull. Soc. chim.*, 1895. t. **13**, p. 222.
29. W. von DAM, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1895, t. **14**, p. 267.
30. H. MOREIGNE, *Bull. Soc. chim.*, 1895, t. **13**, p. 260.
31. R. KEMPF, *D. ch. G.*, 12.1905, t. **38**, p. 3972-3974.
32. H. CAUSSE, *Bull. Soc. chim.*, 1895, t. **13**, p. 636-642.
33. I. K. PHELPS, *J. Assoc. off. Agr. Chem.*, t. **4**.
34. Wm. FREAR, Walter THOMAS et H. D. EDMISTON, *J. Assoc. off. Agr. Chim.*, 1919, t. **3**, p. 220.
35. H. CAUSSE, *loc. cit.*
36. B. M. MARGOSCHES et Erwin VOGEL, *D. ch. G.*, 11.1919, t. **52**, p. 1992.
37. P. JUILLARD, *Bull. Soc. chim.*, 1905, p. 973-999.
38. A. SEYEWETZ et E. CHAIX, *Bull. Soc. chim.*, 1926, t. **39**, p. 1201.
39. R. RANKER, *J. Assoc. Off. Agr. Chem.*, 1927, t. **16**, p. 230-251.

(Travail effectué au Laboratoire d'essais et de recherches de la Société anonyme de Vulliod Ancel.)

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 22 FÉVRIER 1929.

Présidence de M. DELÉPINE, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre titulaire :

M. Maurice PICHON.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Léon LORTIE, assistant à l'Université de Montréal, présenté par MM. G. URBAIN et R. MARQUIS.

MM. Maurice CHAIX, préparateur à l'Institut chimique, 1, rue Grandville, à Nancy.
Ko FUN TSIANG, Institut chimique, 1, rue Grandville, à Nancy.
Jacques PIERRON, ingénieur-chimiste I. C. N., 135, rue Saint-Dizier, à Nancy,
Vassily OUPEROFF, ingénieur-chimiste I. C. N., 18, rue de Guise, à Nancy,
Margjan SZPILFOGEL, ingénieur-chimiste I. C. N., 18, rue de Guise, à Nancy,
CHANG CHAO-LIN, Institut chimique, 1, rue Grandville, à Nancy,
TCHANG HAN LIANG, Docteur de l'Université, 51, rue Doudakai, à Chengtn (Setchouen) Chine,

présentés par MM. GUNTZ et COURTOT.

M. RUMEAU, professeur au Collège Chaptal, 91, rue de la Tombe-Issoire, Paris (XIVe), présenté par MM. PIAUX et CATTELAIN.
M. Jean ROUVILLOIS, ingénieur-chimiste E. P. C. I., 11 *bis*, rue Chomel, à Paris, présenté par MM. BRETEAU et PASTUREAU.
M. le Professeur Horacio DAMIANOVICH, directeur du Laboratoire de Physico-Chimie de l'Université de Buenos-Aires, présenté par MM. Ch. MOUREU et LEPAPE.
M. Mathei NICULESCO, chimiste au Laboratoire de Chimie agricole et alimentaire de Bucarest, 2, Splaiul General Magheru, à Bucarest (Roumanie), présenté par MM. MIRONESCO et VERGNOUX.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

L'aluminium et ses alliages, édité par l'Aluminium français.
Précis d'Analyse biologique clinique, de Et. et Ph. Barral.
Chemisches fachwörterbuch für Wissenschaft, Technik, industrie und handel, de A. W. Mayer (*Editeur :* Otto Spamer, Leipzig).

Un pli cacheté (N° 499) a été déposé par M. René Bousset à la date du 13 février.

M. le Président salue M. le Professeur Damianovich, présent à la séance.

M. le Professeur Damianovich remercie et apporte à la Société chimique de France le salut cordial de la Société chimique argentine.

M. le Président annonce dans les termes suivants la mort de Arnaldo Piutti.

J'ai le regret de vous annoncer la disparition d'un de nos membres les plus illustres, le professeur Arnaldo Piutti, décédé le 19 octobre 1928.

Professeur à l'Université de Naples, Piutti s'est fait connaître dès 1886 par la découverte de l'asparagine droite, nouvelle espèce qui était l'antipode de l'asparagine déjà connue, lévogyre. Piutti, en la circonstance, fit hommage de sa découverte à la Science française, en la faisant présenter à l'Académie des Sciences par Pasteur même. De 6500 kilos de vesce, il sépara 20 kilos d'asparagine brute, dont 100 gr. du nouvel isomère furent extraits à l'état de pureté.

Piutti nota à cette occasion que les isomères optiques pouvaient posséder des propriétés organoleptiques différentes : Sa nouvelle asparagine était sucrée, alors que l'espèce ordinaire est insipide ou à peu près. Il constata aussi le dédoublement spontané de l'asparagine racémique, à la température ordinaire.

La différence des propriétés organoleptiques fut soulignée avec empressement par Pasteur. Il est légitime de considérer cette première observation comme le point de départ des observations ultérieures de différences de propriétés physiologiques plus profondes encore entre les antipodes optiques.

Ce travail, si impressionnant qu'il eût été à cette époque, n'est naturellement qu'un épisode heureux de la carrière scientifique de Piutti. Nous lui devons des travaux étendus sur les propriétés des biacides vis-à-vis des amines, des aminophénols, etc. Dans les dernières années, il s'était tourné aussi vers l'étude de la radioactivité des roches volcaniques et de la présence de l'hélium dans les minerais les plus variés, abordant ainsi quelques-uns des plus curieux problèmes de la philosophie naturelle.

Nombre d'entre nous ont eu le plaisir de voir et d'entendre Piutti lors de la célébration du Cinquantenaire de notre Société chimique, en 1907. Remplaçant Paterno, il nous apporta le plus éloquent et le plus cordial salut de nos collègues italiens.

Que ceux-ci trouvent ici les sentiments de sympathie de notre Société pour la grande perte qu'ils viennent d'éprouver en la personne de leur savant et illustre compatriote.

M. DELÉPINE informe la Société que le soixante-deuxième Congrès des Sociétés Savantes de Paris et des départements s'ouvrira à Paris, le mardi 2 avril 1929, à 2 heures. Les journées des mardis 2, mercredi 3, jeudi 4 et vendredi 5 avril seront consacrées aux travaux du Congrès. M. le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts présidera la Séance générale de clôture, le samedi 6 avril, à 2 heures.

M. Delépine, président de la Sous-Section de Chimie, rappelle aux membres de la Société qu'il serait heureux de les voir participer à ce Congrès. Les auteurs pourront lui adresser leurs Mémoires (à la Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris VIe) ou les envoyer à M. le Secrétaire de la Commission des travaux historiques et scientifiques, au 2e Bureau de la Direction de l'Enseignement Supérieur au Ministère de l'Instruction publique, 110, rue de Grenelle, Paris.

Les jours exacts des réunions seront communiqués en temps utile aux auteurs.

Action des matières absorbantes sur les réactions en solution.

M. René DUBRISAY expose ce qui suit :

Soit une série de corps, A, B, C, etc., dont un ou plusieurs sont à l'état dissous et qui sont susceptibles de réagir les uns sur les autres. Si nous introduisons dans le système une matière poreuse ou pulvérulente, certains des corps réagissant vont être condensés superficiellement, leur concentration initiale va être modifiée, et par suite aussi le terme final de l'évolution du système.

On peut citer bien des exemples de semblables particularités (entre autres l'acidification des solutions de chlorures alcalins par passage sur la terre à foulon). Ces phénomènes interviennent également dans la fixation par le sol agricole des principes fertilisants. En collaboration avec M. Bravard, M. René Dubrisay a étudié l'effet produit par l'addition d'argile, de kieselguhr, etc., dans la réaction des solutions de sels ammoniacaux sur les composés calcaires. Il a été reconnu que la quantité d'ammoniac restant en solution et la quantité de chaux solubilisée était nettement accrue par la présence des matières absorbantes.

A la suite de cette communication a lieu une discussion à laquelle prennent part MM. OLMER, DELÉPINE, DAMIANOVICH, JOLIBOIS, KAHANE.

Sur les courbes d'absorption ultra-violette des alcools semi-terpéniques.

M. J. SAVARD expose ce qui suit :

L'étude des courbes d'absorption ultra-violette du linalol, du géraniol, du rhodinol et du citronnellol montrent :

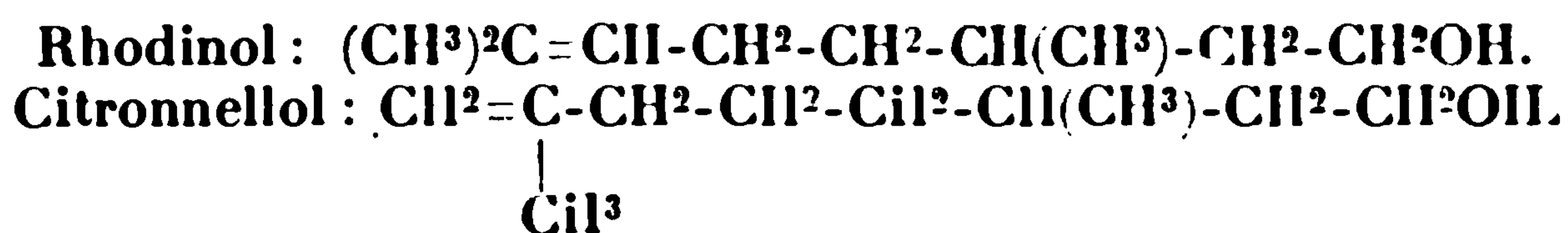
1° Que ces courbes sont du type général de celles des alcools éthyléniques déjà étudiés.

Elles sont toutes constituées par deux parties distinctes : 1° Une courbe ascendante avec ou sans maximum correspondant à la fonction éthylénique; 2° la première partie rapidement ascendante d'une courbe dont le maximum situé dans l'ultra-violet extrême ne peut être saisi (bande de l'OH);

2° Que le déplacement vers le rouge de la bande due à la double liaison quand on passe du linalol au géraniol est en accord avec les formules de constitution admises pour ces deux alcools;

3° Que ce même déplacement, quand on passe du citronnellol au rhodinol est en désaccord avec l'hypothèse de J. Dœuvre (Thèse, Lyon, 1928) suivant laquelle le rhodinol serait un mélange de 45 0/0 de forme α et 55 0/0 de forme β, le citronnellol étant lui-même un mélange de 20 0/0 de forme α et 80 0/0 de forme β.

Il est au contraire en accord avec les formules de constitution :



Rhodinol : $(CH^3)^2C=CH-CH^2-CH^2-CH(CH^3)-CH^2-CH^2OH$.

Citronnellol : $CH^2=C(CH^3)-CH^2-CH^2-CH^2-CH(CH^3)-CH^2-CH^2OH$.

Une discussion suit à laquelle prennent part MM. Palfray, Dufraisse, Jolibois, Prévost et Fourneau.

SÉANCE DU VENDREDI 8 MARS 1929.

Présidence de M. Delépine, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. Lortie, Maurice Chaix, Ko Fuh Tsiang, Jacques Pierron, Wassily Ouperoff, Margjan Szpilfogel, Chang Chao-Lin, Tchang Han Liang, Rumeau, Jean Rouvillois, Horacio Damianovich, Mathei Niculesco.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. René Heilmann, Dr ès sciences, assistant de Chimie Générale à la Faculté des Sciences de Lyon, présenté par MM. Grignard et Locquin

M. Leprestre, Dr en pharmacie, 18, rue Favart, à Paris, présenté par MM. Ottensooser et Marquis.

M. Pierre Maurice Baranger, lieutenant d'artillerie, Laboratoire de Chimie thérapeutique de l'Institut Pasteur, présenté par MM. Fourneau et Tréfouel.

M. Joseph ROSELLO, chimiste, 146, rue Sainte, à Marseille, présenté par MM. Berg et Margaillan.
M. André DANSETTE, ingénieur-chimiste, 25, rue Tonruefort. Paris. 5e, présenté par MM. P. PASCAL et J. MARTINET.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Cours de chimie, de G. RUMEAU (*Editeur :* Delagrave).
Contribution à l'étude du microdosage du potassium, thèse de pharmacie de Henri GRIFFON.
Numeral regularities in the atomic weights of elements, de S. M. LOZANIÉ.

M. DELÉPINE auuonce à la Société la mort d'un de ses membres d'honneur, le professeur Dimitri Petrowitsch KONOWALOFF.
Konowaloff était né le 10 mars 1856 (vieux style) dans le Gouvernement d'Ekaterinoslaw. Il lit ses premières études à Strasbourg où il conquit le titre de docteur en philosophie eu 1881, puis retourna en Russie et prit le grade de Docteur ès sciences à Saint-Pétersbourg, en 1885. Il fut successivement dans l'Université de cette ville, assistant en 1881, privat-docent en 1884 et professeur de chimie en 1886.
Ses travaux sur les tensions de vapeurs des mélanges de liquides sont classiques et ont fixé de bonne heure l'attention du monde savant.
Nous devons à Konowaloff nombre d'autres travaux de chimie physique, principalement sur les chaleurs de saturation des amines, sur les chaleurs spécifiques, sur les chaleurs de combustion, sur l'éthérification, etc.
Les chimistes français s'associent au deuil qui vient de frapper la Science russe.

Sur l'état physico-chimique de la lécithine et des esters de cholestérol dans le sérum et le plasma sanguins.

M. M. A. MACHEBŒUF expose ce qui suit :

Le sérum et le plasma sanguins sont limpides, ils contiennent cependant de la lécithine, du cholestérol et des esters de cholestérol. Ces substances peuvent donner avec l'eau, dans certains cas, des émulsions peu stables et laiteuses, mais jamais de solution limpide. Bien plus, et depuis longtemps déjà, on a remarqué qu'il est impossible d'extraire du sérum la totalité des constituants solubles dans l'éther par simple agitation avec ce solvant.
Après avoir vérifié que les globulines n'entraînent, lors de leur précipitation par le sulfate d'ammonium, qu'une faible fraction de la lécithine et du cholestérol, l'auteur a soumis les albumines à une série de précipitations fractionnées par variation de la concentration des ions H^+ en présence de quantités variables de sulfate d'ammonium. Dans la fraction le plus facilement précipitable par

acidification se sont rassemblés la lécithine et les esters de cholestérol ; après un certain nombre de précipitations cette fraction s'est montrée réfractaire à un fractionnement ultérieur et la substance ainsi obtenue, très riche en lipides, est constituée par 23 0/0 environ de lécithine, 18 0/0 d'esters de cholestérol et 59 0/0 de protéides. Malgré cette très haute teneur en lipides cette substance est très soluble dans l'eau en milieu neutre ou alcalin et la solubilité est telle qu'il est possible d'obtenir des solutions limpides contenant, par litre, plus de 50 g. de lipides voire des gelées limpides contenant, par litre, plus de 100 g. de lipides. Ces solutions ne livrent pas leurs lipides à l'éther et l'alcool en coagule mal les protéides : les propriétés physico-chimiques des constituants sont donc très notablement modifiées.

Société chimique de France. — Section de Lyon

SÉANCE DU 22 FÉVRIER 1929.

Présidence de M. SEYEWETZ, *vice-président.*

M. SEYEWETZ indique le résultat définitif de ses essais sur le dosage de l'azote nitrique par réduction alcaline avec la poudre d'aluminium dans les nitrates, les nitrites, les acides sulfonitriques et le coton-poudre.

Un mémoire sera publié dans le *Bulletin*.

MM. SEYEWETZ et BLANC ont étudié méthodiquement les fluorescences que présentent à la lumière de Wood certaines matières colorantes dans le but de leur identification. Leurs essais ont porté sur les colorants en poudre, en solution dans différents solvants ou fixés sur les principales fibres textiles ainsi que sur les solutions de démontage des fibres teintes.

Les colorants en poudre ne présentent aucune fluorescence nette. En solution ou fixés sur fibre, certains colorants donnent une fluorescence suffisamment caractéristique pour permettre leur identification, ces colorants appartiennent aux classes suivantes :

a) Dérivés du di- et du triphénylméthane: auramines, pyronine, phtaléines (rhodamines, fluorescéine et ses dérivés halogénés) et quelques dérivés de la rosaniline (fuchsiues, vert lumière, violet rouge 4RS).

b) Dérivés thiobenzényliques : primuline et thioflavines.

c) Dérivés de la quinoléine et de l'acridine.

La fluorescence est sensible jusqu'à une très grande dilution (1/1000000e pour les solutions) mais diminue peu à peu d'intensité à mesure que la concentration augmente. Elle peut varier de couleur suivant la nature du solvant ou de la fibre teinte et être détruite par la présence de différentes substances minérales dans les solutions ou par certains traitements appliqués aux fibres, comme le mordançage au tannin pour le coton.

Les solutions obtenues par démontage des colorants fixés sur fibre conviennent bien à l'observation des fluorescences.

Les observations précédentes peuvent être utilisées au cours de l'analyse qualitative pour identifier certains colorants au même titre que d'autres propriétés physiques ou chimiques.

Application de la méthode d'halogénation par le mélange hydracide + eau oxygénée à la bromuration de quelques alcaloïdes naturels et de la novocaïne.

MM. A. Morel, A. Leulieu et P. Denoyel exposent les résultats qu'ils ont obtenus dans cette application, qui leur a permis de préparer régulièrement les bromhydrates de : tribromoatropine, bibromococaïne, perbromure de quinine, tribromospartéine, monobromostrychnine, monobromomorphine, tétrabromomorphine, monobromohéroïne, bibromonovocaïne.

Ils décrivent les conditions expérimentales dans lesquelles ils se sont placés pour obtenir ces dérivés définis, généralement bien cristallisés, tous exempts d'aminoxydes, et pour les dérivés de la morphine exempts d'oxydimorphine. Ils exposent ensuite les résultats que leur a donnés l'expérimentation physiologique des dérivés bromés de la morphine, de l'héroïne et de la novocaïne, qui se sont montrés beaucoup plus toxiques que les alcaloïdes correspondants non halogénés.

Un mémoire détaillé faisant connaître les raisons d'emploi et les avantages de cette méthode, ainsi que les résultats obtenus dans la préparation, l'analyse élémentaire, la description des réactions colorées et l'expérimentation physiologique de ces dérivés bromés paraîtra prochainement dans le *Bulletin* de la Société chimique de France.

M. Dœuvre a effectué, il y a quelques années, sans aboutir à un résultat positif, divers essais de synthèse de l'acide norpinique assez voisins de ceux publiés récemment par les chimistes anglais, Vogel d'une part, Clemo et Welch, d'autre part.

1° Une série d'essais a été faite à partir de l'isopropylidène dicyanacétate d'éthyle, obtenu en condensant, au moyen de la pipéridine, l'acétone avec le malonate d'éthyle, $Eb_3 = 166°\text{-}167°$ $d_4^{17,8} = 1,108$, $n_{17,8}^D = 1,4568$.

L'isopropylidènedicyanacétate d'éthyle a été traité : *a*) par deux atomes de $Na + CH^2I^2$ à 100° pendant deux jours, *b*) par le diacétate de méthylène à 150° pendant 10 heures, en présence d'une trace de SO^4H^2, *c*) par le méthylal à 150° pendant 8 heures, avec de l'anhydride acétique, *d*) par une solution de formol, à froid en présence

de pipéridine comme catalyseur. Dans tous ces essais, il n'a pas été possible d'obtenir la formation d'un anneau cyclobutanique, le diéther-sel primitif se dédouble en isopropylidène cyanacétate d'éthyle et cyanacétate d'éthyle ou bien les corps mis en présence restent inaltérés; dans le dernier cas, il a été obtenu un produit de polymérisation : $\left(CH^2 = C<{CN \atop COOC^2H^5}\right)^6$.

2° L'isopropylidènedimalonate d'éthyle a été soumis à l'action du méthylal, soit à froid en présence de SO^4H^2 + acide acétique, soit à 160° pendant 4 heures avec $ZnCl^2$, sans donner lieu à une condensation.

3° Le méthylènedimalonate d'éthyle traité par ${CH^3 \atop CH^3}>C<{OC^2H^5 \atop OC^2H^5}$, en présence de $FeCl^3$ anhydre, à 150° pendant 6 heures, n'a pas permis d'obtenir l'anneau cyclobutanique.

4° En faisant agir le diméthylcétène sur l'acrylate d'éthyle il n'a pas été possible d'isoler un corps correspondant à la condensation de ces deux composés.

Au moment de la rédaction de ce procès-verbal l'auteur a eu connaissance de la récente synthèse de l'acide norpinique réalisée par Kerr (*Am. Soc.*, 1929, t. **51**, p. 614).

M. V. Cerchez au nom de M. Locquin et au sien, fait part de la grande tendance à la cristallisation que présentent les éthers de l'acide hydantoïne-3-acétique, lesquels se préparent aisément soit par action d'HCl sur un mélange de l'acide et de l'alcool choisi, soit par action du chlorure d'hydantoïne-3-acétyle sur l'alcool en question.

1° *L'hydantoïne-3 acétate de n-propyle* fond nettement à 116° (aiguilles, du benzène + pétrole).

2° *L'hydantoïne-3-acétate d'isobutyle* fond net[t] à 124° (aig., du m. solv[t]).

3° *L'hydantoïne-3-acétate d'isoamyle* fond net[t] à 104° (paillettes, du m. solv[t]).

4° *L'hydantoïne-3-acétate d'octyle second.* fond net[t] à 84° (paillettes, du pétrole + éther).

5° *L'hydantoïne-3-acétate de cyclohexyle* fond net[t] à 184° (paillettes, du C^6H^6).

L'acide hydantoïne-3-acétique donne également avec le géraniol et avec le citronellol des dérivés cristallisés mais difficilement purifiables.

On voit ainsi que les éthers de l'acide hydantoïne-3-acétique pourraient être mis à profit pour caractériser les différents alcools.

MM. Cerchez et Locquin se proposent de choisir parmi ces divers éthers celui qui se prêterait le mieux à l'alcoylation par action des iodures alcooliques sur le dérivé sodé.

Société chimique de France (Strasbourg-Mulhouse)

SÉANCE DU 2 FÉVRIER 1929.

Sur le craquage des hydrocarbures.

MM. HUGEL et SUNDGREN ont examiné le mécanisme chimique du craquage en considérant :

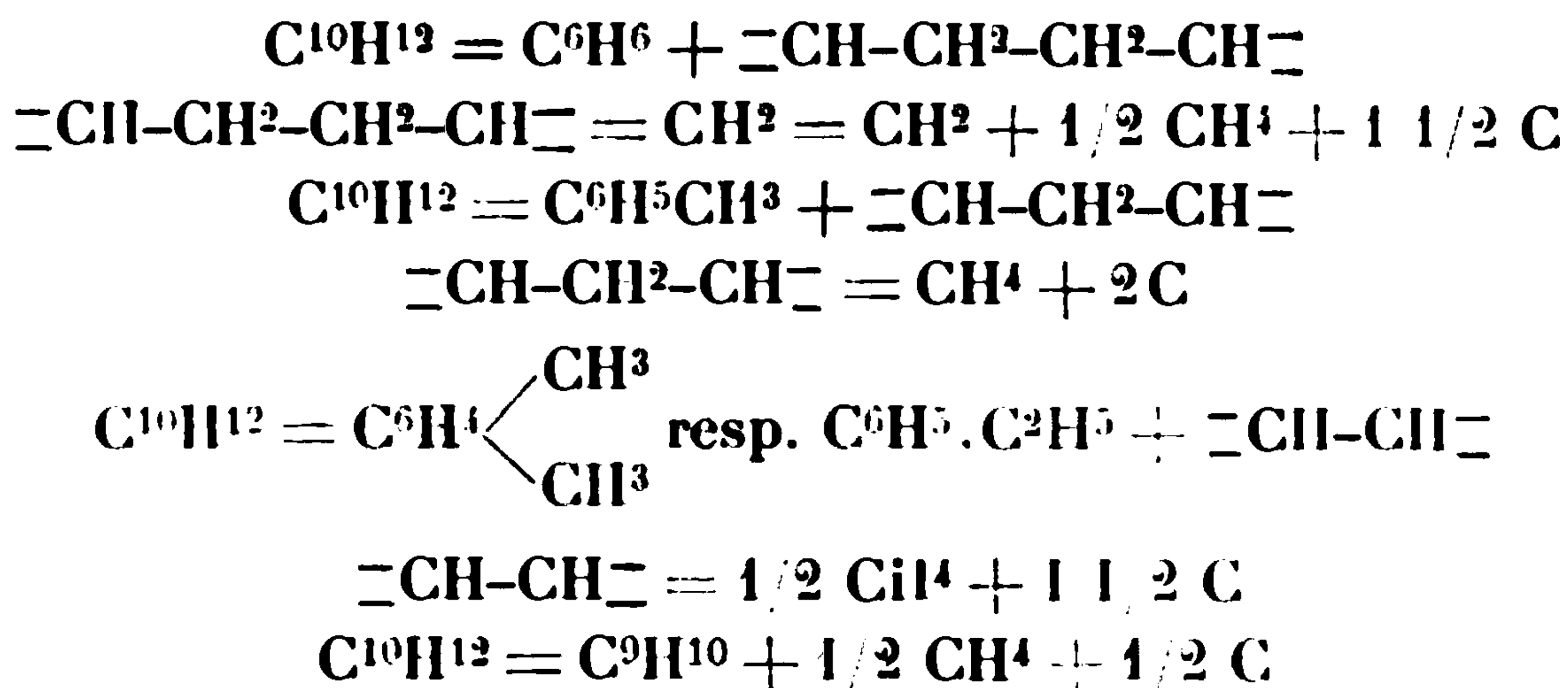
1° Les facteurs qui interviennent dans la stabilité thermique des carbures : Ce sont : la forme de la molécule, soit cyclique ou à chaîne ouverte très longue ; la grandeur de la molécule, les molécules petites sont plus stables que les molécules lourdes, qui cependant peuvent échapper au craquage grâce à leur tension de vapeur faible ; la saturation de la molécule ; les cycles hydrogénés sont assez faciles à scinder par l'intervention de la chaleur ; la présence d'une double liaison isolée est par contre un élément d'instabilité.

2° Les réactions chimiques du craquage.

a) L'isomérisation est un phénomène d'ordre général ; elle a été observée dans le cas de l'octène, de l'octane, de l'hexadécène, de la tétraline et de la décaline. Il semble que les liaisons interatomiques se relâchent sans que pour cela les atomes quittent l'enceinte moléculaire. Les atomes se regroupent au refroidissement un peu au hasard et ne reconstituent plus l'état initial.

b) La scission de la chaîne carbonée.

Dans le cas de la tétraline M. Sundgren a pu mettre en évidence les réactions suivantes :



$$C^{10}H^{12} = C^6H^6 + =CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH=$$
$$=CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH= \;=\; CH^2=CH^2 + 1/2\ CH^4 + 1\ 1/2\ C$$
$$C^{10}H^{12} = C^6H^5CH^3 + =CH\text{-}CH^2\text{-}CH=$$
$$=CH\text{-}CH^2\text{-}CH= \;=\; CH^4 + 2C$$
$$C^{10}H^{12} = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right. \text{ resp. } C^6H^5.C^2H^5 + =CH\text{-}CH=$$
$$=CH\text{-}CH= \;=\; 1/2\ CH^4 + 1\ 1/2\ C$$
$$C^{10}H^{12} = C^9H^{10} + 1/2\ CH^4 + 1/2\ C$$

La majeure partie des radicaux se disproportionnent en méthane et carbone. A remarquer surtout la formation d'éthylène qui correspond exactement à la quantité de benzène formé.

La scission de carbures à chaînes ouvertes (avec M. Szayna) se fait vraisemblablement suivant un autre schéma. Il y a beaucoup moins de coke qui se forme, il y a par contre dans les gaz de nouveau une quantité prépondérante de méthane. La rupture de la chaîne carbonée se fait vraisemblablement indifféremment à n'im-

porte quel endroit. On peut en effet calculer qu'un carbure en C^8 doit dans ces conditions donner $1^{mol},14$ de carbure gazeux; un carbure en C^{16} seulement $0^{mol},53$. Ce même carbure subissant deux ruptures, produit $1^{mol},57$ de carbures gazeux et $1^{mol},43$ de carbures liquides par mol. de carbure craqué. L'expérience montre que :

L'octane donne....................	à 485°	1,18 mol. de gaz
L'octène —	à 440	1,01 —
L'hexadécène donne	à 425	0,50 —
— —	à 510/20°	1,63 —

et 1,35 mol. de liquide.

L'accord entre la théorie et l'expérience est donc satisfaisant.

c) La déshydrogénation.

Se rapporte surtout aux hydroaromatiques qui subissent cette réaction d'une façon prépondérante aux hautes températures.

d) L'hydrogénation.

Des radicaux, tels que ceux que nous avons mentionnés précédemment dans le cas de la tétraline se laissent facilement hydrogéner sous des pressions d'hydrogène relativement faibles. À une pression de 30 kgr. d'hydrogène, on n'obtient plus de coke, uniquement du méthane.

e) Polymérisation condensation.

Elles s'observent aux hautes températures, et sous très hautes pressions aussi à des températures relativement basses.

Sur l'emploi des alcools méthylique et éthylique comme carburants. Attaque des métaux.

M. Louis expose ce qui suit :

I. — Attaque des métaux a chaud.

L'appareil utilisé comportait un carburateur, une chambre de combustion et un système de condensation.

Les métaux étaient placés dans la chambre de combustion et examinés au microscope.

Résultats :

1° Nous n'avons observé aucune différence entre l'attaque par les alcools et l'attaque par l'essence.

2° Le mécanisme de l'attaque de certains métaux est apparu assez nettement :

a) Avec l'aluminium et le duralumin la corrosion débute par la partie intercristalliue ;

b) Sur le magnésium apparaissent des petits points noirs qui se développent dans la partie intercristalline et propagent l'attaque;

c) Le constituant α des laitons s'altère d'abord ;

d) Le constituant δ des bronzes s'attaque le premier, puis la corrosion porte sur α d'une façon sélective, la partie riche en cuivre étant la plus attaquée.

II. — Attaque des métaux a froid.

A. — Les petits cylindres métalliques ont été immergés dans des flacons d'alcools et l'altération observée par pesée.

Résultats :

1° Le méthanol est en général beaucoup plus actif que l'éthanol.
2° Le magnésium et ses alliages sont rapidement détruits par l'alcool méthylique absolu. L'attaque a lieu en plusieurs phases et débute entre les cristaux. L'étain et le cuivre sont légèrement corrodés.
3° Le plomb est attaqué par le méthanol en donnant un composé blanc cristallin que l'analyse révèle être du méthylate de plomb $Pb(OCH^3)^2$ de formule analogue à celle du méthylate obtenu par électrolyse du méthylate de sodium.
4° L'éthanol attaque beaucoup plus faiblement le Mg et ses alliages. Il ne semble pas attaquer le plomb. Mélangé au méthanol il diminue rapidement son pouvoir corrosif.
5° Des quantités d'eau supérieures à 1 0/0 diminuent beaucoup l'action corrosive des alcools, sauf dans le cas du plomb qui se trouve aussi rapidement attaqué par les alcools additionnés de 10 0/0 d'eau.

B. — Les couples de métaux ont été placés dans des flacons d'alcools et pesés de temps en temps.

Résultats :

Grâce aux phénomènes électrochimiques qui se produisent par les couples métalliques :
1° Le plomb se trouve plus rapidement corrodé par le méthanol.
2° L'aluminium et le duralumin, très peu altérables isolément, se montrent au contraire assez sensibles à l'action du méthanol.

Les équilibres entre l'eau, les nitrates et les sulfates de sodium et de potassium de 22° à 0°.

MM. E. Cornec, H. Krombach et A. Spack rappellent les résultats qu'ils ont obtenus en étudiant ces équilibres depuis 90° jusqu'à 22°. A 22° le sulfate de sodium anhydre cesse d'intervenir et immédiatement au-dessous de cette température on n'a plus que quatre solutions saturées de trois sels :

III.	$NO^3K + SO^4K^2 +$ Glasérite
VI.	$NO^3Na + NO^3K +$ Darapskite
VIII.	$NO^3K +$ Darapskite + Glasérite
XI.	$SO^4Na^2, 10H^2O +$ Darapskite + Glasérite

Les compositions de VIII et de XI se rapprochent vers les basses températures et se confondent à 17°,6 (point de quatre sels) ; une

solution, XII, saturée de : $NO^3K + SO^4Na^2.10\,H^2O$ + Darapskite et une solution XIII saturée de : $NO^3K + SO^4Na^2.10\,H^2O$ + Glasérite apparaissent simultanément. Une quatorzième solution saturée de trois sels : $NO^3Na + SO^4Na^2\,10\,H^2O$ + Darapskite prend naissance à 13°. Les solutions VI, XII et XIV se confondent à 10° (point de quatre sels, limite inférieure du domaine de la Darapskite) et sont dès lors remplacées par une solution, XV, saturée de : $NO^3Na + NO^3K + SO^4Na^2.10\,H^2O$.

Une seizième solution de trois sels : $SO^4Na^2.10\,H^2O + SO^4K^2$ + Glasérite apparaît à 1°,8. Les solutions III, XIII et XVI disparaissent simultanément à — 2° (point de quatre sels ; limite inférieure du domaine de la Glasérite).

Les solutions I, VI et XV sont toujours congruentes. La solution XIII d'abord non congruente devient congruente à partir de + 1°,4 ; par suite le système quaternaire : H^2O-NO^3-SO^4-Na-K se divise au-dessous de + 1°,4. en deux systèmes quaternaires : H^2O-NO^3Na-SO^4Na^2-NO^3K et H^2O-SO^4Na^2-SO^4K^2-NO^3K.

Les équilibres entre l'eau, les nitrates, les chlorures et les sulfates de sodium et de potassium à la température de 75° C.

MM. E. Cornec et H. Krombach exposent ce qui suit :

Dans ce système quinaire il intervient, à la température de 75° C, sept phases solides : NO^3Na, ClNa, SO^4Na^2, NO^3K, ClK, SO^4K^2 et Glasérite.

Quinze couples et treize triades de sels peuvent subsister en présence de solutions saturées. Il existe quatre solutions saturées de quatre sels :

1. $NO^3K + NO^3Na + SO^4Na^2$ + ClNa
2. $NO^3K + SO^4Na$ + ClNa + Glasérite
3. NO^3K + ClNa + ClK + Glasérite
4. NO^3K + ClK + SO^4K^2 + Glasérite

la première seule est congruente.

Compositions en gr. pour 100 gr. d'eau.

	NO^3Na	ClNa	SO^4Na^2	NO^3K	ClK	SO^4K^2
1..................	142.3	17.3	4.98	177.5	—	—
2..................	102.6	21.7	5.6	163.9	—	—
3..................	17.3	39.8	2.8	153.4	—	—
4..................	20.3	—	—	97.2	41.9	2.74

Les résultats ont été représentés dans un prisme triangulaire régulier dont les sommets correspondent aux six sels simples.

Sur la coloration verte des huiles végétales, en présence des sels de cuivre.

MM. Volmar et Betz exposent ce qui suit :

M. Marcille a montré (*Ann. des falsifications*, 1927; p. 538) que la coloration verte que prennent certaines huiles d'olive conservées dans des récipients en fer blanc, était due, non à une action de l'étain sur les acides gras libres comme l'avait prétendu Williams (*Chimie et Industrie*, t. **15**, p. 1890) mais à une combinaison de la chlorophylle avec les traces de cuivre provenant de l'étain employé et des bains décapants utilisés pour la fabrication des bidons.

Les auteurs ont constaté que toutes les huiles végétales, même exemptes de chlorophylle, sont susceptibles, à la condition de présenter une acidité convenable, de donner avec les sels organiques de cuivre, une coloration verte plus ou moins bleuâtre. Les essais ont porté sur les huiles d'olive, d'arachide, d'œillette, de coton, de sésame, de lin. Si on chauffe longtemps à une température de 50-60°, 1 ou 2 cc. d'huile légèrement acide avec 20 cc. d'eau et 1 ou 2 gouttes de solution diluée d'acétate de cuivre, l'huile prend peu à peu une teinte verte d'autant plus foncée qu'elle est en présence de plus de cuivre.

Cette coloration est vraisemblablement due à une réaction réversible des acides gras, en particulier de l'acide oléique sur l'acétate de cuivre :



$$(CH^3CO^2)^2Cu + \text{ac. oléique} \rightleftarrows \text{oléate de cuivre} + 2CH^3CO^2H$$

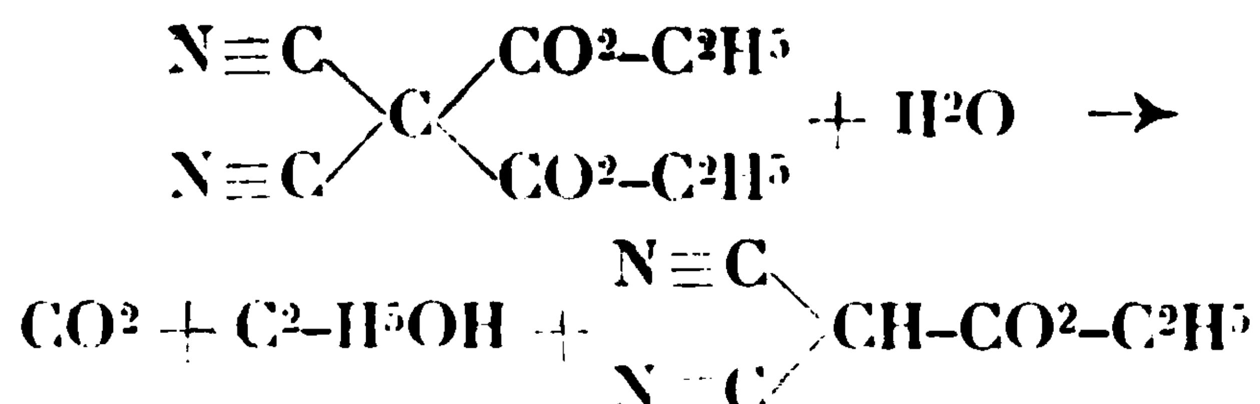
Une huile parfaitement neutre ne donne pas la réaction; si l'acidité devient trop élevée soit par addition d'acide acétique, soit par accumulation d'acides volatils dus à l'oxydation de la glycérine au cours du rancissement, la coloration ne se produit plus que très difficilement ou même, pas du tout. Si on porte à l'ébullition et maintient quelque temps à cette température, l'oléate de cuivre formé se décompose et la coloration vire au brun, avec dépôt d'oxyde de cuivre. La présence de chlorophylle favorise la réaction. conformément aux observations de M. Marcille, par sa formation avec le cuivre d'une matière colorante stable à chaud.

La réaction précédente, très sensible, permet de caractériser le cuivre dans une dilution à la dose de 1/100000 et même au delà; elle permet aussi de reconnaître le début du rancissement d'une huile et l'apparition d'une très faible acidité.

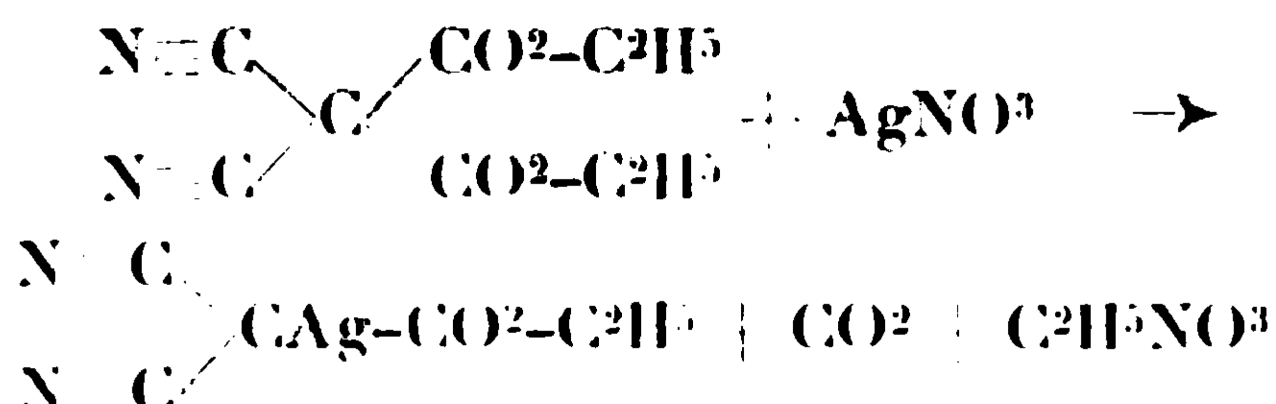
Sur le dicyanomalonate d'éthyle.

MM. G. Mignonac et O. N. Rambech, ont préparé le *dicyanomalonate d'éthyle* par action du chlorure de cyanogène sur le dérivé argentique du cyanomalonate d'éthyle en suspension dans l'éther anhydre.

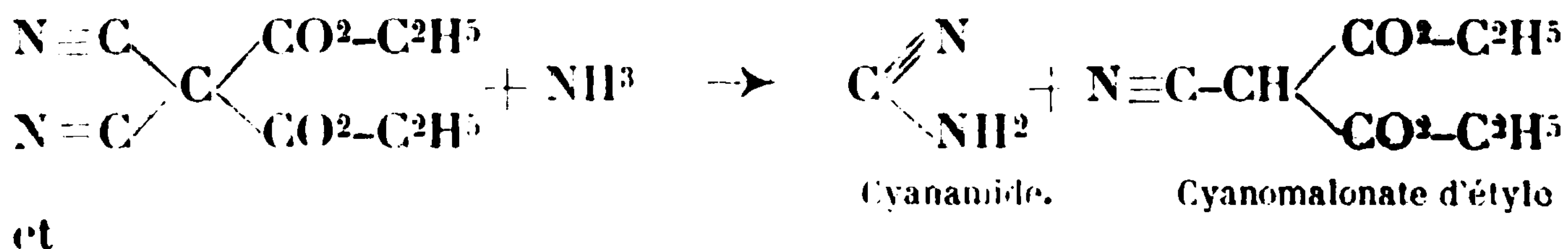
Le dicyanomalonate d'éthyle est un liquide incolore et sans odeur (Éb. = 142-143° sous 14 mm.; $d_4^{20} = 1.133$, $n_D^{20} = 1,4308$) facilement décomposable par l'eau, même à la temp. ordinaire, avec dégagement de gaz carbonique, mise en liberté d'alcool et formation de dicyanoacétate d'éthyle :



il réagit sur le nitrate d'argent en solution alcoolique en donnant le dérivé argentique du dicyanoacétate d'éthyle :

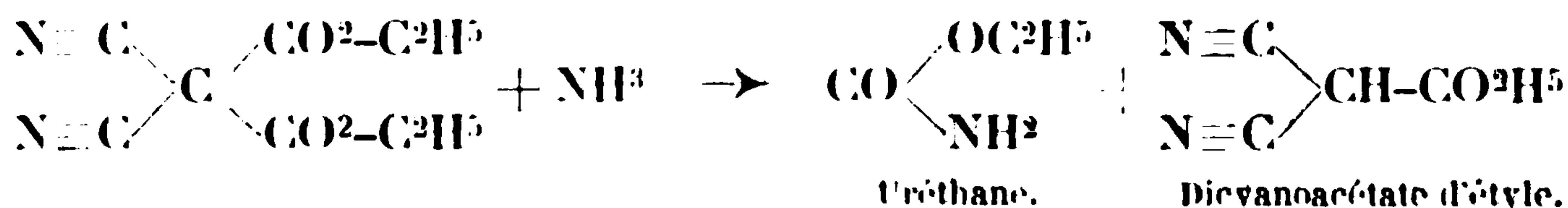


Par action de l'ammoniac en milieu anhydre et à froid il conduit simultanément aux deux réactions suivantes :



Cyanamide. Cyanomalonate d'étyle

et



Uréthane. Dicyanoacétate d'étyle.

la première s'effectuant avec un R' d'environ 20 0/0 et la deuxième avec un rendement de 80 0/0.

Toutes ces réactions montrent que le groupement (-C≡N) ou le goupement ($-CO^2C^2H^5$) sont très faiblement liés par la quatrième valence du carbone méthanique. Les auteurs sont conduits à considérer le dicyanomalonate d'éthyle comme un complexe en équilibre



MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 41. — Sur la décomposition du sulfate de baryum; par Mlle Germaine MARCHAL.

(11.2.1929.)

En étudiant la dissociation du sulfate de chaux, nous avons vu que cette décomposition était grandement facilitée par l'addition d'autres corps, silice, alumine, kaolin, oxyde de fer, qui avaient la propriété de chasser l'acide sulfurique plus volatil. Nous avons montré que ces réactions, étudiées dans le vide, dans certaines conditions, donnaient lieu à des équilibres monovariants (1). Il en est de même si on remplace le sulfate de chaux par le sulfate de baryte, les réactions se produisant à des températures plus élevées, le sulfate de baryte étant plus difficilement décomposable que le sulfate de chaux. En particulier, nous avons étudié les équilibres donnés par l'action de la silice (2) sur ce sulfate, et mesuré les pressions d'équilibre aux diverses températures considérées.

Nous avons repris l'étude de la décomposition du sulfate de baryte, en n'opérant plus dans les conditions d'équilibre précédentes, mais en chauffant le sulfate seul ou additionné d'autres corps (silice, alumine, kaolin), dans un courant d'azote assez rapide, de façon à entraîner les vapeurs acides qui se dégagent. Le sulfate pur et sec est bien porphyrisé et bien mélangé avec le corps ajouté, lui-même pulvérisé en poudre très fine. Ce mélange, placé dans une nacelle d'alundum capable de supporter des températures élevées, est chauffé à température constante dans un four électrique à résistance de platine, cette température étant mesurée par un couple platine-platine rhodié. La marche de la réaction est suivie par les variations de poids de la nacelle.

Action de la silice. — La décomposition du sulfate de baryum par la silice a déjà été étudiée par Mostowitsch (3) pour les proportions correspondant aux silicates $4SO^4Ba.SiO^2$, $2SO^4Ba.SiO^2$, $4SO^4Ba.3SiO^2$, $SO^4Ba.SiO^2$ et $2SO^4Ba.3SiO^2$, pour les températures de 1200 et 1300°, en comparant les variations de poids de ces mélanges au bout d'un quart d'heure de chauffe. Cette décomposition commence vers 1000° et dépend de la température, de la teneur en silice et de la durée de chauffe comme pour le sulfate de chaux. Nous avons repris cette étude pour deux mélanges seulement cor-

(1) *C. R.*, 1923, t. **177**, p. 1300. — *Journ. chim. phys.*, 1926, t. **23**, p. 38. — *Bull. Soc. chim.* [4], 1926, t. **39**, p. 401.

(2) *C. R.*, 1925, t. **181**, p. 784. — *Bull. Soc. chim.* [4], 1926, t. **39**, p. 406.

(3) *Metallurgie*, 1909, t. **6**, . 450.

respondant aux compositions de silicates SiO^2, 2,5 BaO (s'il existait) et SiO^2.BaO qui nous intéressaient particulièrement en vue d'autres recherches. Les résultats obtenus se trouvent dans le tableau I.

TABLEAU I.

Action de la silice sur le sulfate de baryum.

Nos des expér.	Proportions	Poids du mélange gr.	Température °C	Durée de chauffe heures	Perte de poids 0/0 du mélange observ.	Perte de poids 0/0 du mélange théoriq.	Perte de poids 0/0 du sulfate observ.	Perte de poids 0/0 du sulfate théoriq.
1	SiO^2, 2,5 BaO { SO^4Ba. 12 gr. ; SiO^2... 1gr,25	11,0542	1200	1	6.1	30.9	6.7	34.2
2		11,0606	1300	1	10.8		11.9	
				+ 1	14.2		15.6	
				+ 1	16.3		18.0	
				+ 1	18.5		20.4	
				+ 1	19.88		21.9	
				+ 1	20.67		22.8	
				+ 1	21.34		23.5	
3	SiO^2, BaO { SO^4Ba. 8gr,12 ; SiO^2... 2gr,1	10,1476	1200	1	6.97	27.3	8.77	
				+ 1	9.08		11.43	
				+ 1	11.69		14.72	
				+ 1	13.08		16.46	
				+ 1	14.07		17.71	

Les courbes correspondant à ces nombres sont représentées sur la figure, en portant en abscisses les temps en heures et en ordonnées les pertes de poids 0/0 du poids du sulfate.

Action de l'alumine. — L'alumine pure calcinée et bien porphyrisée, chauffée dans les mêmes conditions, avec le sulfate de baryte, favorise également sa décomposition, comme l'indique le tableau II. La figure p. 313 renferme les courbes correspondantes.

Action du kaolin. — Le kaolin étant composé de silice et d'alumine, doit évidemment produire des réactions analogues. Nous avons étudié son action pour des proportions de kaolin correspondant à la formation du silicate SiO^2, 2,5 BaO à partir de la silice, c'est-à-dire en tenant pour équivalent 3 molécules de silice à une olécule de kaolin, soit 12 gr. de sulfate de baryte pour 1,54 gr. de

Tableau II.

Action de l'alumine sur le sulfate de baryum.

N^{os} des expér.	Proportions	Poids du mélange gr.	Température °C	Durée de chauffe heures	Perte de poids 0/0 du mélange observ.	Perte de poids 0/0 du mélange théoriq.	Perte de poids 0/0 du sulfate observ.	Perte de poids 0/0 du sulfate théoriq.
1	$SO^4Ba + Al^2O^3$ { SO^4Ba.. 7gr,7 ; Al^2O^3.. 3gr,4 }	9,8512	1300	1	8.51	23.83	12.27	34.2
				+ 1	10.45		15.06	
				+ 1	11.98		17.27	
				+ 1	13.04		18.78	
				+ 1	13.75		19.82	
				+ 1	14.33		20.65	
2	$2SO^4Ba + Al^2O^3$ { SO^4Ba. 7gr,75 ; Al^2O^3.. 1gr,7 }	9,3890	1300	1	5.15	28.11	6.29	
				+ 1	8.59		10.48	
				+ 1	9.05		11.04	
				+ 1	9.43		11.51	
				+ 1	9.72		11.86	

kaolin déshydraté (expérience 1, courbe kaolin 1). Une deuxième expérience a été faite avec les proportions correspondant à la réaction :



$$2SiO^2.Al^2O^3 + 3SO^4Ba = Al^2O^3.BaO + 2[SiO^2.BaO] + 3SO^2 + \frac{3}{2}O^2$$

c'est-à-dire 10 gr. de sulfate de baryte pour 3,17 gr. de kaolin déshydraté (expérience 2, courbe kaolin 2). Le kaolin employé, très pur, avait été déshydraté jusqu'à poids constant et bien porphyrisé avant son emploi.

Le tableau III contient les résultats de ces deux expériences.

Dans l'expérience 1, le produit obtenu est assez dur et fritté, mais non fondu; celui de l'expérience 2 est brillant et fondu, probablement par suite de la formation d'un silico-aluminate de baryte assez facilement fusible.

Action de la chaleur seule sur le sulfate de baryum. — D'après Mostowitsch, le sulfate de baryte seul n'est pas décomposé jusqu'à 1500-1510°; la perte de poids trouvée par certains auteurs comme

TABLEAU III.

Action du kaolin sur le sulfate de baryum.

Nos des expér.	Proportions	Poids du mélange gr.	Température ° C	Durée de chauffe heures	Perte de poids 0/0 du mélange observ.	Perte de poids 0/0 du mélange théoriq.	Perte de poids 0/0 du sulfate observ.	Perte de poids 0/0 du sulfate théoriq.
1	SO^4Ba. 12 gr. Kaolin. 1gr,54	9,5777	1300	1	8.85		9.98	31.2
				+1	10.97		12.37	
				+1	12.35		13.93	
				+1	13.18		14.87	
				+1	14.23		16.05	
				+1	15.31		17.27	
2	SO^4Ba. 10 gr. Kaolin. 3gr,17	9,725	1300	1	13.15	25.99	17.82	
				+1	13.9		18.30	
				+1	14.3		18.80	
				+1	14.4		19.01	
				+1	14.5		19.18	

Hulett (4) au-dessous de cette température, serait due à des traces d'impuretés et surtout de fer contenues dans le sulfate et qui abaisseraient sa température de décomposition. C'est pourquoi nous avons cru devoir faire une expérience témoin, en chauffant du sulfate de baryte seul, dans les mêmes conditions que précédemment et nous avons trouvé à 1300° une légère décomposition, cependant mesurable, peut-être due à l'action des parois de la nacelle d'alundum sur le sulfate qu'elle renfermait, ou peut-être tout de même à des traces d'Impuretés, puisque cette action au bout de 4 heures ne paraît plus augmenter, comme le montrent les résultats suivants (tableau IV).

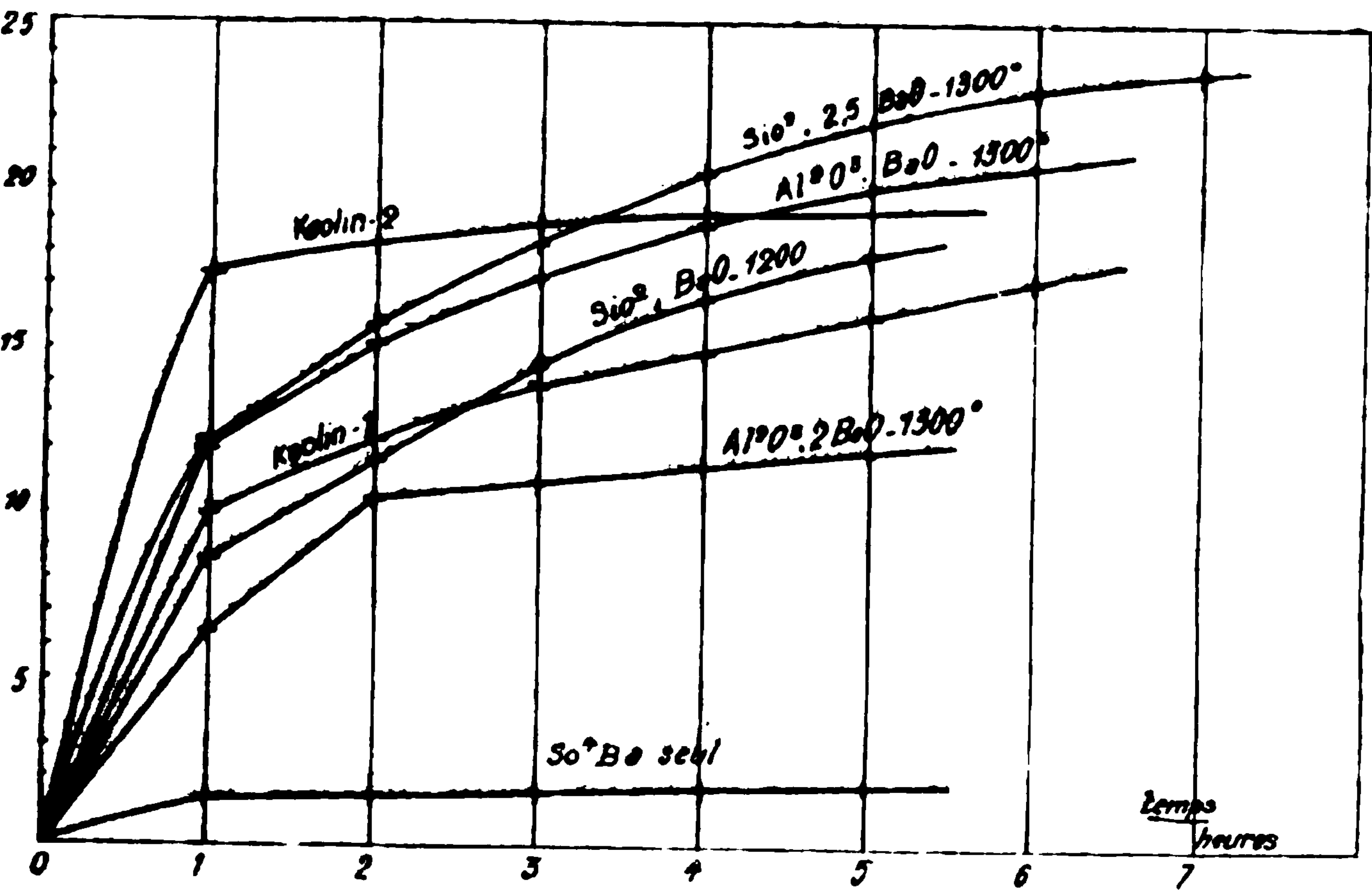
La figure suivante résume graphiquement tous les résultats obtenus par nos expériences. Elle permet de conclure que la silice, l'alumine et le kaolin ont une action activante importante sur la décomposition du sulfate de baryte comme sur la décomposition du sulfate de chaux. Nous voyons que toutes ces réactions présentent le même caractère : elles sont très rapides au début, puis extrêmement lentes et ne permettent pas d'obtenir des réaction

(4) *Zeit. anorg. Ch.*, 1904, t. **40**, p. 209.

TABLEAU IV.

Action de la chaleur sur le sulfate de baryum.

Température °C	Poids SO^4Ba gr.	Durée de chauffe heures	Perte de poids 0/0 observée	Perte de poids 0/0 théorique
1300	10	1	1.36	34.2
		+ 2	1.6	
		+ 1	1.67	
		+ 1	1.75	



complètes en quelques heures, du moins à 1300°. En élevant davantage la température, la vitesse de réaction augmentera. En tous cas, ces résultats permettent d'envisager l'utilisation de ces réactions pour le remplacement du carbonate de baryte par le sulfate dans certaines industries comme la verrerie et la sucrerie.

(Laboratoire de Chimie minérale du Collège de France.)

N° 42. — Une étude des réactivités relatives de quelques halogénures organiques. Les temps relatifs de formation de quelques réactifs de Grignard ; par Henry GILMAN et R. J. VANDER WAL.

(26.12.1928.)

Introduction.

Les réactivités relatives d'halogénures organiques ont été mesurées par un grand nombre de méthodes (1) Une étude des résultats de ces différentes méthodes révèle de nombreuses exceptions aux règles générales concernant les réactivités relatives des halogénures organiques. C'est-à-dire qu'un ordre de réactivité déterminé par une méthode peut ne pas être identique à celui obtenu par une autre méthode. De plus, les réactivités relatives mesurées par une méthode dans une série donnée de conditions peuvent différer des réactivités relatives mesurées par la *même* méthode mais dans des conditions *différentes.* En résumé, nous n'avons pas à l'heure actuelle une série de réactivités relatives qui puisse être appliquée rigoureusement et avec exactitude à toutes les méthodes ou à tous les réactifs pouvant être employés dans des recherches de cette sorte. Il est possible que nous ne puissions jamais avoir une série *utilisable* dans tous les cas, car quand bien même quelque méthode physico-chimique très perfectionnée nous donnerait un prétendu ordre exact de réactivités relatives, notre recherche actuelle indique que des exceptions doivent être faites pour certaines réactions particulières.

Par conséquent, il est très probable qu'actuellement ce que nous pouvons espérer avoir de mieux ce sont quelques indications générales basées sur un nombre toujours plus grand de recherches. En sorte que les résultats donnés dans ce mémoire (à part l'intérêt qu'il présente pour ceux qui font des recherches sur les halogénures organo-magnésiens) n'ont de valeur que comme donnant une méthode supplémentaire de mesure, et qui est une méthode plutôt qualitative (2).

La méthode, qui a déjà été employée dans des recherches précédentes (3), consiste essentiellement à mesurer le temps nécessaire, dans une série de conditions données, pour obtenir un résultat

(1) Une des plus récentes recherches est celle de RUDD et TURNER, *Chem. Soc.*, 1928, t. **133**, p. 687. D'autres travaux ont été faits par HAYWOOD, *Chem Soc.*, 1922, t. **121**, p. 1904 ; et par CONANT et KIRNER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1924, t. **46**, p. 232. On trouve de nombreuses références à des travaux antérieurs dans ces trois mémoires.

(2) Une série de recherches plus exactes sur les vitesses de formation des réactifs de Grignard, mesurées quantitativement par les rendements, sera publiée bientôt. Un exposé préliminaire de ce travail a déjà été donné par GILMAN et ZOELLNER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, t. **50**, p. 2520.

(3) GILMAN et VANDER WAL, *Rec. Trav. chim.*, 1929, t. **48**, p. 160; *Bull.* (4) 1929, t. **45**, et aussi le mémoire suivant.

positif pour la réaction colorée indiquée par Gilman et Schulze (4) pour les composés organométalliques.

Malgré la précision de cette réaction colorée, il faut se rappeler qu'elle ne mesure pas exactement la réactivité d'un composé RX pour le magnésium dans l'éther, mais donne seulement le temps nécessaire pour la formation d'un composé RMgX. Ces deux temps peuvent être égaux ou entièrement différents suivant la nature du composé RX. Par exemple, les deux réactions *générales* suivantes se produisent quand on ajoute un composé RX au magnésium dans l'éther (5).


$$RX + Mg \rightarrow RMgX \quad \text{(i)}$$
$$2RX + Mg \rightarrow R\text{-}R \times MgX^2 \quad \text{(il)}$$

Il s'ensuit, par conséquent, que si la réaction (II) a lieu avant la réaction (I) le composé RX aura réagi avec le magnésium, mais, puisque d'après cette réaction (II), il ne se forme pas de composé RMgX, la réaction colorée sera négative tant que la réaction (I) n'aura pas eu lieu. Cette erreur est sérieuse avec les composés RMgX comme les halogénures de tert. butylmagnésium. Mais avec une série de composés RMgX de la même famille elle n'a plus qu'une importance beaucoup moindre (6).

Antérieurement, à la suite de recherches sur les catalyseurs négatifs, Bischoff (7) et Reychler (8) ont mesuré le temps nécessaire pour le déclanchement de la réaction entre quelques composés RX et le magnésium. Ils ont mesuré grossièrement le temps de la réaction en notant le trouble ou l'ébullition qui fréquemment précède ou accompagne la formation des composés RMgX. Plus récemment, Rudd et Turner (1) ont dosé l'halogène présent après hydrolyse [c'est une mesure des deux réactions (I) et (II)] et Gillman et Zœllner (2) ont analysé la solution éthérée pour déterminer le rendement en composé RMgX (c'est seulement une mesure de la réaction (I).

Partie expérimentale.

Toutes les expériences ont été faites dans des tubes à essais dans lesquels on plaçait 5 cc. d'éther, 0,0187 molécule du composé

(4) Gilman et Schulze, *J. Am. Chem. Soc.*, 1925, t. **47**, p. 2002; et *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. **41**, p. 1279. Voir aussi Gilman et Heck, *Rec. trav. chim.*, 1929, t. **48**, p. 193, qui ont donné la sensibilité de cette réaction avec un grand nombre de réactifs de Grignard.

(5) Une étude complète des différentes réactions secondaires qui ont lieu incidemment dans la préparation du réactif de Grignard a dernièrement été publiée par Gilman et Fothergill, *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, t. **50**, p. 3334.

(6) Ceci est montré dans une série de résultats nouveaux et revériliés publiés par Gilman, Zoellner et Dickey, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, t. **51**, sur les rendements d'un grand nombre de réactifs de Grignard. Pour une étude antérieure sur les rendements de quelques composés RMgX, voir Gilmann et Mc Cracken, *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, t. **45**, p. 2462; et *Rec. trav. chim.*, 1927, t. **46**, p. 463.

(7) Bischoff, *D. ch. G.*, 1905, t. **38**, p. 2078.

(8) Reychler, *Bull. Soc. chim.*, (3), 1906, t. **35**, p. 803.

RX fraîchement distillé et 0gr,5 de tournure de magnésium. Des parties aliquotes ont été prélevées dans des tubes à essais à des intervalles définis et réguliers, et la recherche du composé RMgX a été faite par la réaction colorée de Gilman et Schulze (4). Une expérience donnée avec un composé RX a été répétée (dans quelques cas délicats jusqu'à six fois) et les résultats donnés ici sont les moyennes de nombreuses déterminations. Dans d'autres recherches sur les catalyseurs négatifs, nous avons fait un très grand nombre d'essais de contrôle en employant le bromure de butyle *n* qui nous ont montré que l'on peut obtenir des valeurs remarquablement constantes dans une série donnée de conditions.

Bromures d'alcoyle normaux. — Le temps moyen en minutes pour une réaction colorée positive est donné après le nom de l'halogénure.

Bromure de propyle *n* (6,5); bromure de butyle *n* (7,5); bromure d'heptyle *n* (12,5) et bromure d'octyle *n* (16,3).

Iodures d'alcoyle normaux. — Iodure de méthyle (3,5); iodure d'éthyle (4,5); iodure de propyle *n* (6,4); iodure de butyle *n* (7,6) et iodure d'hexyle *n* (27,5).

Le temps pour l'iodure d'hexyle *n* n'est pas aussi précis que les temps pour les autres iodures, car il n'a été fait qu'une expérience avec cet iodure.

Il est intéressant de noter que lorsque les iodures ne sont pas traités par le mercure au cours de leur purification, le temps nécessaire pour obtenir une réaction positive diminue. Par exemple, l'iodure de propyle *n* lorsqu'il n'a pas été traité par le mercure demande une moyenne de 5 minutes pour une réaction positive, tandis que le même iodure traité par le mercure exige 6m,4 pour la réaction positive. Il est très probable que la réaction plus rapide avec les composés RI non traités par le mercure est due à l'action catalytique positive bien connue de l'iode libre (9) qui est présent dans les iodures qui n'ont pas été spécialement purifiés.

Bromures de butyle. — Bromure de butyle *sec.* (3,5); bromure d'isobutyle (5,4) et bromure de butyle *n* (7,5).

Dans les conditions de nos expériences, il est presque impossible d'obtenir une réaction colorée convenable avec le bromure de butyle tert. Ceci est dû à ce que l'addition très rapide de bromure de butyle tert. au magnésium dans l'éther donne très peu ou même pas du tout de bromure de *tert.* butylmagnésium (10). Toutefois, il est possible d'obtenir une idée *approximative* du temps de la réaction en notant le moment où l'ébullition du mélange commence. Avec le bromure de butyle *tert.* le temps moyen pour le début de l'ébullition est de 6 minutes. Ceci placerait le bromure de butyle *tert.* entre le bromure d'isobutyle et le bromure de butyle *n*.

Le fait qu'il n'y a aucune corrélation exacte entre le temps d'ébullition et le temps nécessaire pour avoir une réaction colorée positive est mis en évidence par l'examen ci-dessus du bromure

(9) GILMAN, PETERSON et SCHULZE, *Rec. trav. chim.*, 1928, t. 47, p. 19.
(10) GILMAN et ZOELLNER, *J. Am. chem Soc.*, 1928, t. 50, p. 425. Voir aussi GILMAN et SCHULZE, *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. 41, p. 1279.

de butyle *tert*. et par celui de composés comme le bromure d'allyle (11).

Avec ces composés, lorsqu'on ajoute très rapidement l'halogénure, il se produit une réaction énergique, mais il ne se forme pas de composé RMgX. L'exemple d'un cas extrême et complètement opposé est fourni par les composés RX comme le chlorure de butyle *n*, lequel réagit si doucement qu'il ne se produit pas d'ébullition bien que le réactif de Grignard se forme avec un rendement excellent (6), et que l'on obtienne par suite une réaction colorée positive.

Bromotoluènes. — Dans les expériences avec les trois bromotoluènes, nous avons trouvé avantageux d'ajouter dix gouttes d'une solution d'iode à 5 0/0 dans l'éther comme catalyseur afin d'obtenir une réaction colorée positive dans un temps raisonnable. Sauf là où nous l'indiquons expressément, nous n'avons employé aucun catalyseur positif comme l'iode dans les autres essais décrits dans ce mémoire. Sans iode comme catalyseur, le temps nécessaire pour obtenir une réaction positive avec les bromotoluènes est si long qu'il y a là une occasion supplémentaire pour les catalyseurs négatifs de l'atmosphère de tomber dans les mélanges en réaction et de fausser ainsi les résultats (12).

p-Bromotoluène (16,5) ; *m*-bromotoluène (20,5) et *o*-bromotoluène (23).

Il est intéressant de remarquer que lorsqu'on étudie les vitesses de réaction en déterminant le rendement du réactif de Grignard (2), on n'obtient pas des nombres très différents pour les trois bromotoluènes. Il est clair que l'ordre de réactivité déterminé en mesurant le temps nécessaire pour que la réaction commence (la méthode de la réaction colorée) n'est pas exactement parallèle aux réactivités relatives déterminées en mesurant la vitesse de formation (la méthode de l'estimation quantitative du rendement) une fois que la réaction est commencée.

Bromonaphtalènes. — Il est hors de doute que le β-bromonaphtalène est plus actif que l'α-bromonaphtalène. Quoique les réactions soient très lentes avec chacun d'eux, on a obtenu une réaction colorée avec le β-bromonaphtalène après quelques heures dans des conditions où l'α-bromonaphtalène ne donne aucune réaction même au bout de plusieurs jours. Les essais avec l'α-bromonaphtalène qui ne donnent rien en une semaine donnent une réaction colorée

(11) GILMAN et Mc GLUMPHY, *Bull. Soc. chim.*, 1928, t. 43.

(12) Des expériences de ce genre sont sensibles aux catalyseurs négatifs, particulièrement aux composés sulfurés qui peuvent contaminer l'atmosphère des laboratoires. Toutes les fois que nous avions des raisons de croire que tels composés se trouvaient en dehors, nous avons recommencé les expériences dans une autre pièce ou à un autre moment. De plus, toutes les expériences ont été faites, chaque fois que cela était possible, en un jour afin de rendre minima les erreurs dues aux variations atmosphériques. Enfin, nous avons fait très souvent des essais à blanc ou des essais témoins avec le bromure de butyle *n* pour déterminer si les conditions à un moment donné étaient normales ou non.

en une heure environ après addition d'iode aux mélanges qui paraissaient inertes.

Cette réactivité relative des bromonaphtalènes a été confirmée par une autre série d'expériences dans lesquelles on avait ajouté dix gouttes d'une solution d'iode à 5 0/0 comme catalyseur. Le temps moyen pour le β-bromonaphtalène dans ces conditions est $21^m,2$, et le temps moyen pour l'α-bromonaphtalène est $25^m,8$.

Halogénures divers. — On n'observe pas la moindre réaction avec le chlorure de butyle *n* au bout de plusieurs jours. Le chlorure de benzyle réagit en 25 minutes environ. Le bromocyclohexane réagit aussi en 25 minutes, tandis que même après deux jours le chlorocyclohexane n'a pas encore réagi. De même, le β-bromostyrolène ne présente pas de trace de réaction en deux jours. Le *p*-dibromobenzène ne donne pas de réaction positive au bout de un jour ou deux, cependant, avec des échantillons frais, la réaction a lieu en quinze minutes environ lorsque dix gouttes d'une solution d'iode à 5 0/0 dans l'éther sont employées comme catalyseur. Le bromobenzène, sans catalyseur réagit en environ 32 minutes.

Discussion des résultats.

Il est évident, d'après les résultats obtenus avec les bromures et les iodures normaux, que la réactivité des bromures et des iodures d'alcoyles normaux *décroît* assez régulièrement (13), lorsque le nombre des atomes croît.

Les résultats avec les 4 bromures de butyle montrent que, dans les conditions de nos expériences, les bromures de butyle à chaîne ramifiée réagissent plus rapidement que le bromure de butyle *n*. Ceci a une grande importance si l'on considère que le rendement (6) des bromures de butylmagnésium décroît dans l'ordre suivant : normal, iso, sec. et tert. Malheureusement, pour les raisons données plus haut dans ce mémoire, on ne peut faire aucune mesure précise pour le bromure de butyle *tert.* par la réaction colorée.

D'après les résultats obtenus avec les trois bromotoluènes, l'ordre d'activité *décroissante* paraît être : *p*-, *m*- et *o*-.

La différence de réactivité entre l'α-bromonaphtalène et le β-bromonaphtalène aurait pu être prédite par certains. En général, les naphtalènes β-substitués ont des propriétés qui sont moins aromatiques et plus aliphatiques que les naphtalènes-α-substitués. Si ceci est le cas pour les dérivés halogénés, le dérivé β devrait réagir plus rapidement que le dérivé α, d'autant plus que, en général, les halogénures d'alcoyles donnent le réactif de Grignard plus facilement que les halogénures arylés. Dans le présent travail, on trouve des faits à l'appui de cette hypothèse dans le bromure d'octyle *n* et le bromocyclohexane qui réagissent respectivement

(13) Des résultats non encore publiés sur la vitesse de réaction des bromures d'alcoyles normaux (mesurée par les rendements en composés RMgBr, voir réf. 2) montrent une *alternance* évidente du bromure d'éthyle au bromure d'octyle, le plus élevé des bromures d'alcoyle étudié jusqu'alors.

en 16m,3 et 25 minutes, tandis que le bromobenzène ne réagit qu'environ 32 minutes.

Quand nous en venons à considérer les réactivités relatives des halogénures d'alcoyles ayant le même radical mais des halogènes différents, il n'y a pas de doute en ce qui concerne les fluorure, chlorure et bromure. Le fluorure (14) est extraordinairement inerte; et le chlorure est nettement plus actif que le fluorure correspondant et presque aussi *moins* nettement actif que le bromure correspondant. Nous avons moins de certitude en ce qui concerne les réactivités relatives d'un bromure donné avec l'iodure correspondant. Il parait, toutefois, par la méthode de la réaction colorée décrite dans ce mémoire, qu'un bromure d'alcoyle est légèrement plus actif que l'iodure d'alcoyle correspondant; cependant un bromure d'aryle parait être *moins* actif que l'iodure d'aryle correspondant.

Par exemple, dans quelques essais comparatifs faits spécialement pour établir une relation définie entre les bromures et les iodures, nous avons observé que la moyenne d'un certain nombre d'expériences montrait que le bromure d'éthyle était légèrement, mais cependant nettement plus actif que l'iodure d'éthyle (15), et de même que le bromure de propyle *n* était plus actif que l'iodure de propyle *n*. Il n'y a pas de doute en ce qui concerne la plus grande réactivité de l'iodobenzène sur le bromobenzène. Dans quelques expériences particulières, le temps moyen pour l'iodobenzène est de 11 minutes, et celui pour le bromobenzène de 29 minutes.

Nous désirons de nouveau appuyer ici sur le fait que des résultats comparatifs comme ceux obtenus avec les bromures et iodures d'alcoyle de la même famille ne sont pas des preuves non équivoques de la plus grande réactivité du bromure sur l'iodure pour le magnésium. La réaction (II) a lieu beaucoup plus facilement avec les iodures qu'avec les bromures lorsque l'on ajoute les halogénures très rapidement (les conditions de nos expériences avec la réaction colorée) au magnésium dans l'éther. Par conséquent, l'iodure d'alcoyle peut avoir réagi plus rapidement avec le magnésium que le bromure. Mais notre réaction colorée est une mesure de la réaction (I) et pas de la réaction (II); par conséquent, en se basant sur les résultats donnés dans ce mémoire, on peut conclure que le bromure d'alcoyle réagit un peu plus facilement que l'iodure correspondant.

Sommaire.

Une étude des réactivités relatives de quelques halogénures organiques a été faite et quelques conclusions en ont été tirées. Le temps de la réaction de divers composés RX avec le magnésium dans l'éther a été déterminé colorimétriquement par la réaction colorée très sensible de Gilman et Schulze pour les composés organométalliques. (Ames, Iowa, U. S. A.).

(14) Swarts, *Bull. Soc. chim. Belg.*, 1921, t. **30**, p. 302, a montré que le fluorure d'amyle *n* réagit extrêmement lentement avec le magnésium dans l'éther.

(15) Par exemple, les temps pour l'iodure d'éthyle dans ces diverses expériences particulières sont 5,5, 8,5, 4,25 et 4,75 minutes; tandis que les temps pour le bromure d'éthyle sont 4,5, 8,5, 3,5, 5,5, 3,5 et 3,5 minutes.

N° 43. — L'action de la pression sur la formation du réactif de Grignard; par Henry GILMAN, R. J. VANDERWAL et F. E. BROWN.

(26.12.1928.)

Introduction.

A la suite de quelques recherches sur les halogénures organomagnésiens, on a remarqué qu'il y avait une légère réduction de volume lors de la formation de certains réactifs de Grignard en solution éthérée. Ceci nous a fait penser que l'application de la pression pourrait être utile pour la préparation de certains composés RMgX qui dans les conditions ordinaires ne s'obtiennent qu'avec beaucoup de difficultés.

En conséquence, le temps de formation du bromure de butylemagnésium *n* sous quelques atmosphères de pression a été étudié. Les résultats obtenus montrent que ce composé RMgX se forme légèrement plus vite sous une telle pression que dans les conditions habituelles. Cependant la réaction lente entre le chlorobenzène et le magnésium dans l'éther ne parait pas être accélérée soit en chauffant le magnésium pendant plusieurs heures en tube scellé à environ 100°, soit en opérant sous une pression d'environ 100 atmosphères à la température ordinaire.

Des recherches sont en cours sur la réaction sous hautes pressions (500 atmosphères) pendant des temps plus longs et avec chauffage afin de voir si dans de telles conditions, il serait possible de préparer quelques réactifs de Grignard qui jusque-là n'ont pu être obtenus.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Bromure de butyle normal. — La technique employée est celle donnée récemment par Gilman et Vanderwal (1). Elle consiste à mesurer le temps nécessaire pour que 2 cc. de bromure de butyle *n* et 0gr,5 de tournure de magnésium dans 5 cc. d'éther sec donnent la réaction colorée de Gilman et Schulze (2). Le temps moyen pour un tel essai, en l'absence d'un catalyseur et à la pression atmosphérique est de 7 min. 25. Il est possible de contrôler ce temps, dans des conditions bien déterminées avec une remarquable précision.

Dans notre recherche actuelle, il nous a fallu un appareil spécial permettant d'obtenir une pression continue de 2 à 3 atmosphères (ceci a été obtenu par une colonne de mercure) et de retirer régulièrement les échantillons.

La chambre où se fait la réaction a été entourée par un bain-marie afin de maintenir la température constante. Dans cet appareil, le temps moyen pour obtenir une réaction colorée positive (2) à la pression *atmosphérique* est de 8,6 minutes. Dans les mêmes

(1) GILMAN et VANDERWAL, *R. trav. chim.*, 1929, t. **48**, p. 160.
(2) GILMAN et SCHULZE, *J. Am. Chem.*, 1925, t. **47**, p. 2002; *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. **41**, p. 1479.

conditions, mais avec une pression de 2 à 3 atmosphères, le temps moyen pour cette même réaction est de 8,1 minutes.

Chlorobenzène. — On n'obtient pas de réaction colorée positive lorsqu'on chauffe 5 cc. de chlorobenzène fraîchement distillé, 20 cc. d'éther et 2^{gr},5 de tournure de magnésium dans un tube scellé à 85° pendant 5 heures. Dans un autre essai, on a chauffé 10 cc. de chlorobenzène, 15 cc. d'éther, 2^{gr},5 de magnésium et un cristal d'iode pendant 4 heures et demie à 90°. La réaction colorée fut encore négative, mais l'apparence du mélange indique que le réactif de Grignard était sur le point de se former à la fin des 4 heures et demie de chauffage. Il est connu que le chlorobenzène peut réagir avec le magnésium activé (3).

Dans l'expérience à pression élevée, 5 cc. de chlorobenzène fraîchement distillé, 5 cc. d'éther et 2 gr. de tournure de magnésium ont été soumis à une pression d'hydrogène sec dans une bombe d'acier (4). L'hydrogène, provenant directement du cylindre est soigneusement desséché dans une bombe d'acier auxiliaire. On a exercé une pression allant de 96 à 63 atmosphères pendant une période de 5 heures et demie à la température ordinaire. Au bout de ce temps, la bombe a été ouverte et le mélange (contenu dans un appareil spécial) ne présentait pas la moindre trace de réaction, comme l'a confirmé la réaction colorée qui a été négative.

Résumé.

Une étude a été faite de l'action de diverses pressions sur la réaction du bromure de butyle *n* et du chlorobenzène avec le magnésium dans l'éther.

(Ames, Iowa, U. S. A.).

N° 44. — Sur le méthyl-2-heptène-2-ol-6 et le d-citronnellol naturel; par M. Jean DŒUVRE.

(7.2.1929.)

Le méthyl-2-heptène-ol-6 a été préparé antérieurement, soit par réduction de la méthylhepténone naturelle (1), soit par action de la potasse alcoolique sur le géraniol (2). Il a été signalé dans plusieurs réactions (3), et ses formes actives ont été décrites (4).

(3) Voir réf. 15 à la page 24 d'un mémoire de GILMAN, PETERSON et SCHULZE, *Rec. trav. chim.*, 1928, t. 47, p. 19-27.

(4) L'appareil employé ici, et qui doit être employé avec les pressions plus élevées est celui de Brown et de ses collaborateurs (voir BROWN et MACLAUGHLIN, *J. Am. chem. Soc.*, t. 50, p. 782.

(1) WALLACH, *Lieb. Ann.*, 1893, t. 275, p. 171. — RUPE et SCHLOCHOFF, *D. ch. G.*, 1906, t. 38, p. 1498. — LANGHELD, *Lieb. Ann.*, 1905, t. 343, p. 345. — LAW, *Chem. Soc.*, 1912, t. 101, p. 1028. — HELFERICH, *D. ch. G.*, 1919, t. 52, p. 1123.

(2) TIEMANN, *D. ch. G.*, 1898, t. 31, p. 2991.

(3) TIEMANN et SEMMLER, *D. ch. G.*, 1893, t. 26, p. 2720. — BOUVEAULT et BLANC, *Bull. Soc. chim.*, 1904, t. 31, p. 1214. — KISHNER, *C. R.*, 1923, III, p. 669.

(4) *Bull. Schimmel*, oct. 1908, p. 99; oct. 1911, p. 61. NEUBERG et LÉVITE, *C*, 1919, II, p. 174.

Barbier (5) eu faisant agir la potasse alcoolique sur le géraniol a obtenu un alcool qu'il cousidéra comme étant le diméthylheptènol. Tiemann (6) en repreuaut cette réaction montra que le corps ayant pris naissance était en réalité le méthyl-2-heptène-2-ol-6.

En réalisant cette action de la potasse alcoolique sur le géraniol, nous avons effectivement constaté la formation de méthylhepténol, conformément aux indications de Tiemann.

Matière première. Géraniol.

Le géraniol employé provenait de l'essence de citronnelle de Java et avait été soigneusement rectifié à plusieurs reprises :

$$Eb_{16} = 117\text{-}118°,5_{corr.} \quad d_4^{17} + 0,875 \quad n_D^{17} = 1,4722$$
$$\alpha_D^{15} = + 1°,08' \ (1 \ dm.)$$

indice de brome = 167 0/0.

Le géraniol utilisé contenait une certaine quantité de *d*-citronnellol que nous retrouverons après l'action de la potasse. La séparation de ces deux alcools n'est pas possible par distillation. La présence de citronnellol explique l'activité optique et le faible indice de brome.

Nous avons examiné la constitution de ce géraniol en utilisant la méthode d'ozonisation quantitative décrite antérieurement (7) et nous avons dosé :

Aldéhyde formique	16 0/0
Acide formique..................	35
Acétone	90

Ces résultats montrent que le géraniol est constitué principalement par le corps correspondant à la forme β (terpinolénique) :



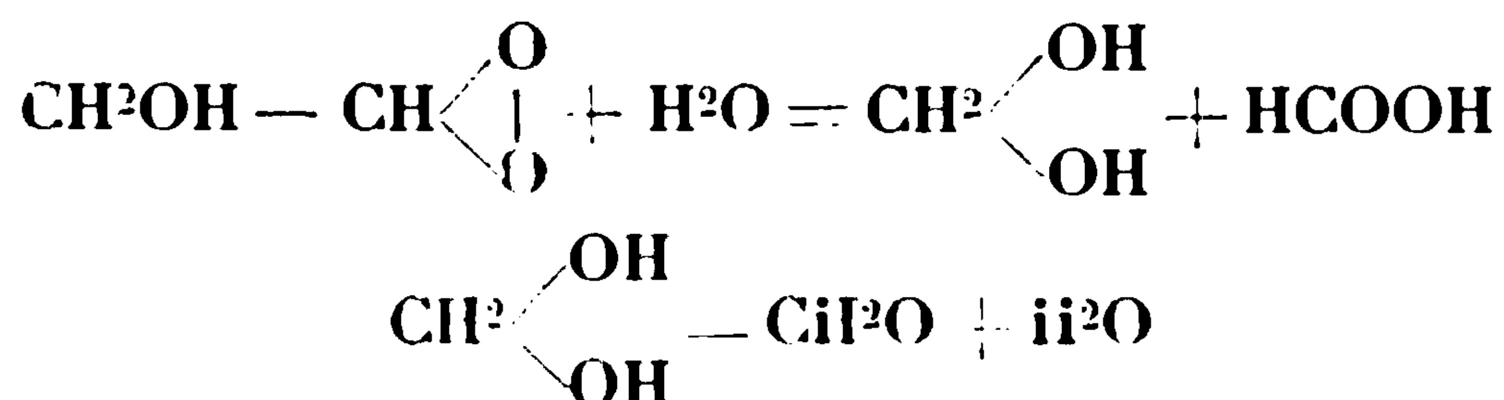
Le dosage de la forme α (limonénique) n'est pas possible. En effet, l'action de l'ozone sur le géraniol conduit à la formation de $CH^2OH\text{-}CHO$ et nous savons que ce composé donne avec le réactif de Grosse-Bohle, en présence de HCl, une coloration violacée identique à celle produite par l'aldéhyde formique.

La présence de cet aldéhyde alcool, troublant le dosage du formol, n'explique pas la grande quantité d'acide formique dosé, même si on admet que $CHO\text{-}CH^2OH$ s'oxyde en $COOH\text{-}CH^2OH$; ce

(5) Barbier, *C. R.*, 1898, t. **126**, p. 1423; 1899, t. **128**, p. 110.
(6) Tiemann, *loc. cit.*,
(7) Grignard, Dœuvre et Escourrou, *C. R.*, 1923, t. **177**, p. 669. — Dœuvre, *Thèse Doctorat*, Lyon, 1928. — Dœuvre, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. **45**, p. 140.

dernier corps en effet, ne donne pas de dégagement de CO^2 avec le mélange HgO + acétate de mercure.

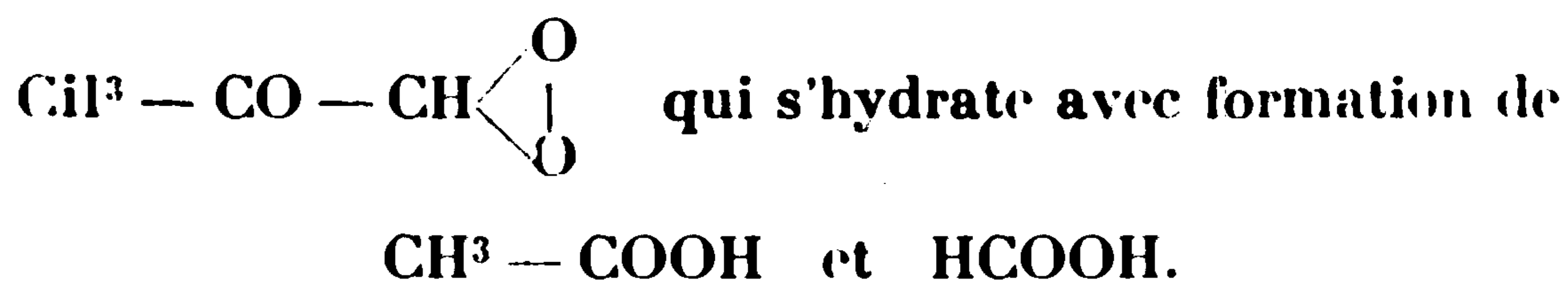
Il nous semble vraisemblable de penser qu'il y a formation partielle d'uu peroxyde d'aldéhyde $CH^2OH.CH<\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}$ qui, par addition d'une molécule d'eau, donne une molécule de formol et une molécule d'acide formique :

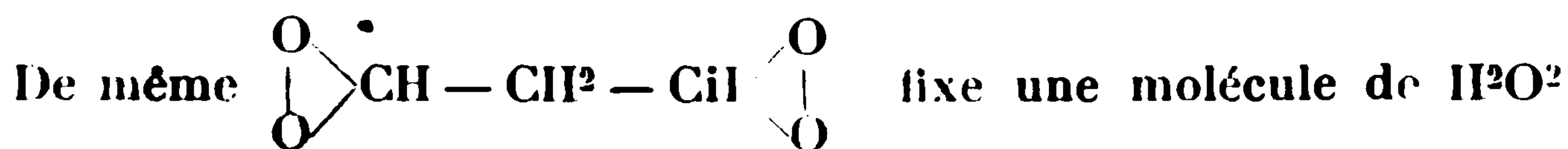


Le formol ayant pris naissance peut lui-même s'oxyder à l'état d'acide formique et de CO^2.

De tels exemples de modification de peroxydes d'aldéhydes ont déjà été signalés.

L'oxyde de mésityle (8), par l'action de l'ozone, donne :





avec production de HCOOH (9).

Préparation du méthylhepténol.

150 gr. de potasse partiellement dissoute dans 200 cc. d'alcool à 95 0/0 et 300 gr. de géraniol sont mis en réaction dans un autoclave en bronze, puis chauffés pendant 8 heures vers 160° (température du bain). Après refroidissement, on verse dans un excès d'eau, on lave à plusieurs reprises et on termine la neutralisation par de l'acide acétique.

La masse liquide est rectifiée sous pression réduite; pour obtenir la séparation des différents corps, il est nécessaire d'effectuer plusieurs distillations fractionnées. Il est vraisemblable d'admettre qu'en raison de cette difficulté d'isolement, le produit obtenu par Barbier n'était pas un corps pur, de sorte que les résultats d'analyse ont conduit ce chimiste à une erreur d'interprétation.

Les premières portions, peu abondantes, bouillant au-dessous de 76° sous 14 mm., possèdent une odeur nette de méthylhepténone.

La fraction 78-79° sous 14 mm. (60 gr.) est constituée par le *méthylhepténol*.

(8) Harries et Turk, *Lieb. Ann.*, 1910, t. 374, p. 338.
(9) Fonrobert, *Das Ozon*, Enke, Stuttgart, 1916, p. 182.

Entre 115-125° sous 14 mm., il est retrouvé une grosse quantité (100 gr.) de produits n'ayant pas réagi et comprenant du géraniol et du *d*-citronnellol.

Au-dessus de 125° sous 14 mm., il reste une portion visqueuse (80 gr.) qui sera examinée plus loin.

Le *méthyl-2-heptène-2-ol-6* est un liquide incolore, d'odeur agréable et fraîche, lorsqu'il a été soigneusement rectifié pour éliminer complètement la méthylhepténone qui l'accompagne.

Analyse. — Trouvé : C = 74,6, H = 12,60. — Calculé pour $C^8H^{16}O$: C = 74,93. H = 12,58, $C^9H^{18}O$, C = 75.98, H = 12,67.

L'analyse montre que le corps obtenu correspond au méthylhepténol et non pas au diméthylhepténol $C^9H^{18}O$.

Constantes physiques :

Eb_{14} = 78-79° Eb_{24} 88-89° Eb_{760} = 177-178° corr.
d_4^{14} = 0,855 n_D^{14} = 1,5411. — Rm. observée = 40,35 Rm. calculée = 40,29. — Tension superficielle (10) γ_{17} = 27,8 dyn./cm. — Parachor observé (11) = 345.5. — Parachor calculé (12) = 348,5. — Différence = 0 9 0/0. — $\frac{\text{Parachor (13)}}{\text{Rm}}$ = 55.

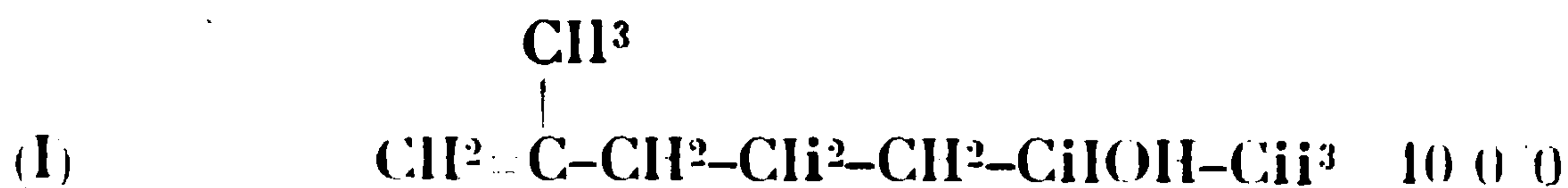
Allophanate F. 99-100°

Analyse de l'allophanate. — Trouvé : N 0/0, 12,82. — Calculé pour $C^{10}H^{18}O^3N^2$: N 0/0, 13.08.

Ozonisation quantitative du méthylhepténol :

Trouvé :	aldéhyde formique ..	10 0/0	forme α 10 0/0
	acide formique	9	
	acétone	90	forme β 90 0/0

L'alcool obtenu est donc un mélange des deux isomères α et β ;

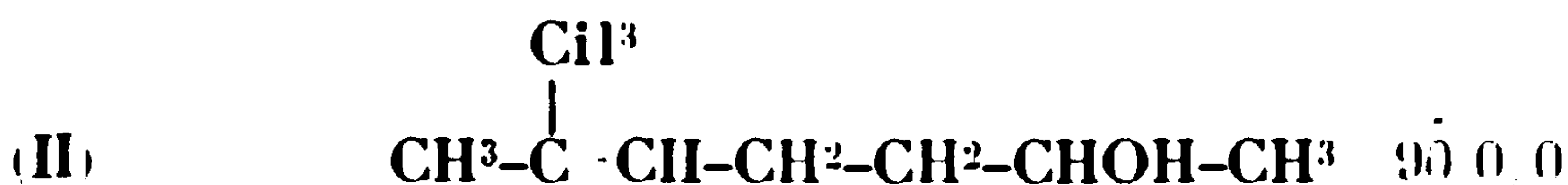

(I) $CH^2=C(CH^3)-CH^2-CH^2-CH^2-CHOH-CH^3$ 10 0/0

(10) Mesurée par la méthode d'arrachement en utilisant comme liquide de comparaison le benzène γ_{17} = 29,27 dyn.-cm.

(11) Sugden, *Chem. Soc.*, 1924, t. 125, p. 1177, désigne sous le nom de parachor la grandeur $P = \frac{M\gamma^{\frac{1}{4}}}{D}$, M, masse moléculaire, γ tension superficielle, D densité.

(12) Le parachor a été calculé en utilisant les parachors atomiques et structuraux de Sugden (*loc. cit.*) mais en prenant la valeur du parachor OH égale à 30,4 donnée par Bhatnagar et Singh, *J. chim. phys.*, 1928, t. 25, p. 21.

(13) Herz, *Teit. anorg. Ch.*, 1927, t. 159, p. 316.



Nous retrouvons la même proportion de forme β que celle observée dans le géraniol primitif. L'action de la potasse alcoolique ne donne pas lieu à une isomérisation.

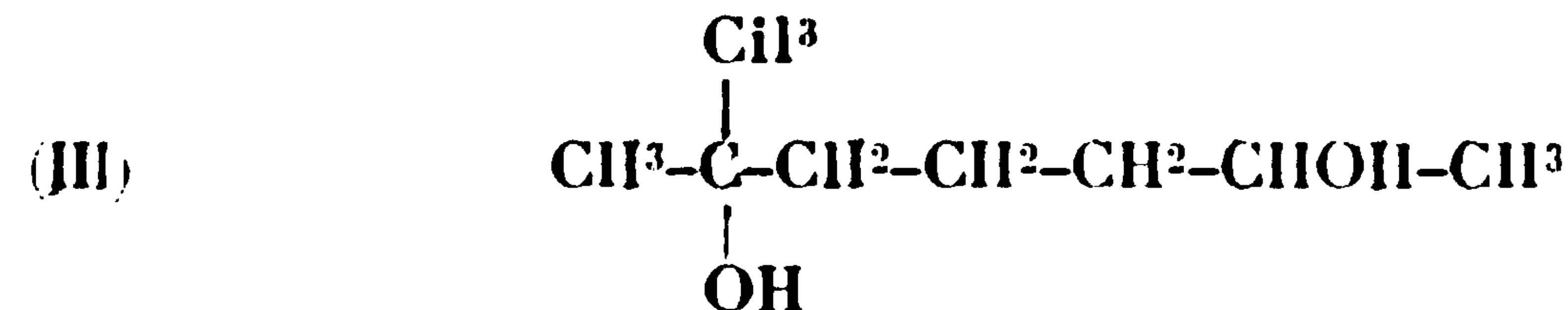
Pour nous assurer d'une façon certaine de l'identité de l'alcool préparé et montrer qu'il ne s'agissait pas de diméthylhepténol, nous avons procédé de la manière suivante ; les deux formes isomériques du méthylhepténol (I et II) peuvent fixer une molécule de H^2O en donnant un glycol (III). Celni-ci par élimination d'une molécule de H^2O conduit à un oxyde interne (IV).

Ces deux composés sont connus et ont été préparés à partie du méthylhepténol, produit de réduction de la méthylhepténone naturelle.

Le glycol et l'oxyde interne correspondant au diméthylhepténol ont été décrits et obtenus à partir de cet alcool résultant de l'action de CH^3MgX sur la méthylhepténone.

Nous allons donc soumettre, à ces réactions, le méthylhepténol que nous avons isolé, et comparé nos résultats à ceux déjà connus.

Méthyl-2-heptane-diol-2.6.



Ce composé a été obtenu antérieurement par Rupe et Schlochoff (14), en faisant agir de l'acide sulfuriqae à 25 0/0 sur le méthylhepténol, produit d'hydrogénation de la méthylhepténone. C'est un liquide visqueux bouillant à 122-123° sous 12 mm.

Nous l'avons préparé de la même manière à partir du méthylhepténol obtenu précédemment.

25 gr. de l'alcool et 280 gr. d'acide sulfurique à 25 0/0 sont agités pendant 20 heures. La pius grande partie de l'huile se dissout. Après repos, on jette sur un filtre humide, le filtrat est saturé par SO^4Am^2 solide et l'huile séparée est extraite à l'éther.

Après rectification, il a été isolé, sous 14 mm. à 124-126°, un liquide très visqueux, possédant une faible odeur menthée, constitué par le *méthylheptanediol*.

Constantes physiques :

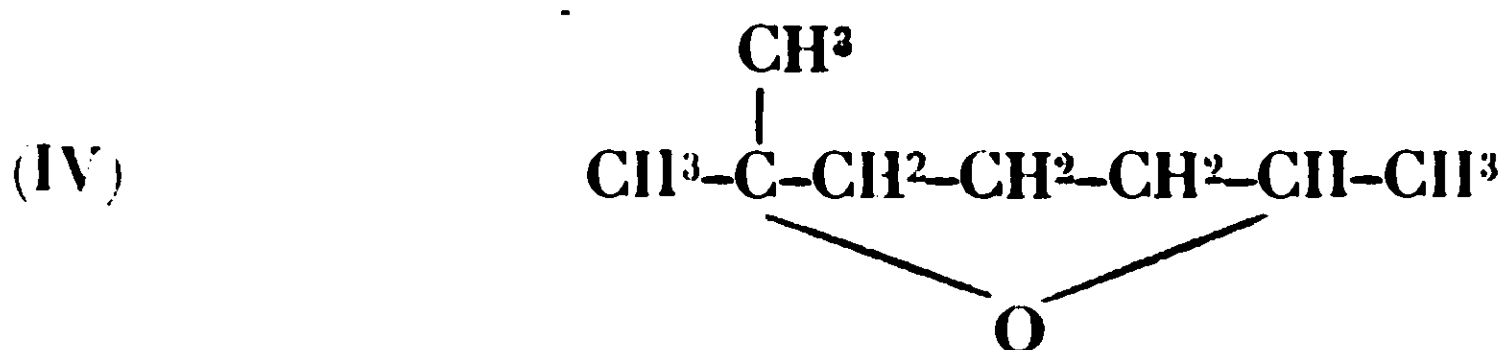
$$d_4^{12,4} = 0,946 \qquad n_D^{12,4}\ 1,4569$$

Rm. observée = 42,07 Rm. calculée = 42,19

Analyse. — Trouvé : C = 65,4, H = 12,10. — Calculée pour $C^8H^{18}O^2$: C = 65,7, H = 12,3.

(14) Rupe et Schlochoff, *D. ch. G.*, 1905, t. 38, p. 1498.

Oxyde de méthylheptène.



Cet oxyde a été préparé par Rupe et Schlochoil à partir du glycol décrit précédemment. C'est un liquide bouillant à 127-128°.

Le glycol, isolé dans notre essai, a été soumis à l'ébullition pendant 2 heures avec une solution de SO^4H^2 à 5 0/0. Après extraction à l'éther de l'huile surnageante, nous avons obtenu, après deux rectifications, à 127-128° sous 750 mm., un liquide d'odeur d'eucalyptol correspondant à l'*oxyde interne* décrit précédemment.

Constantes physiques :

$d_4^{11,3} = 0,855$ $\quad n_D^{11,3} = 1,4288$

Rm. observée = 38,62 Rm. calculée = 38,58

Analyse. — Trouvé : C = 74,6, H = 12,6. — Calculé pour $C^8H^{16}O$: C = 74,93, H = 12,58.

Cet oxyde interne a été obtenu, en outre, par un deuxième procédé.

12gr,8 de méthylhepténol (provenant du géraniol) sont ajoutés progressivement à 88 gr. d'une solution aqueuse de HI bouillant à point fixe et refroidie dans la glace.

Il se produit un fort dégagement de chaleur, il se forme un précipité rouge gluant et en même temps une grande quantité d'iode est libérée : on abandonne pendant 36 heures et on termine par un chauffage de 30 minutes à 40°.

Après extraction de l'huile surnageante au moyen du benzène, et décoloration par SO^3NaH, on rectifie 2 fois et on obtient ainsi : à 127-128°, un liquide incolore (6 gr.), d'odeur d'eucalyptol, constitué par l'*oxyde de méthyleheptène.*

Le corps obtenu ne fixe pas le brome et ne décolore pas MnO^4K.

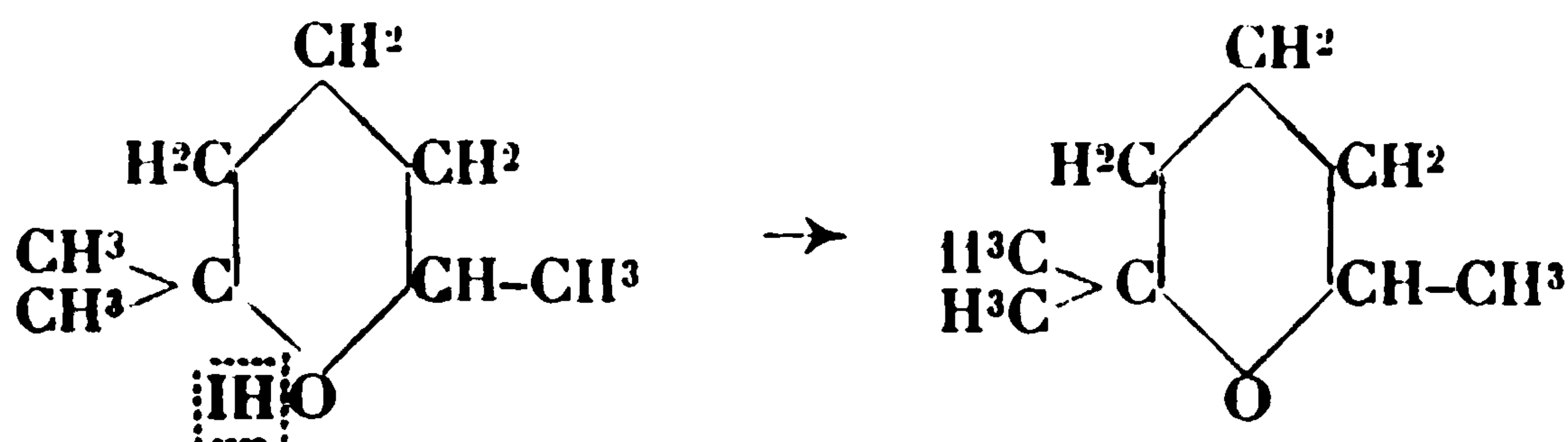
Analyse. — Trouvé : C = 74,6, H = 12,7. — Calculé pour $C^6H^{16}O$: C = 74,93, H = 12,58.

Constantes physiques :

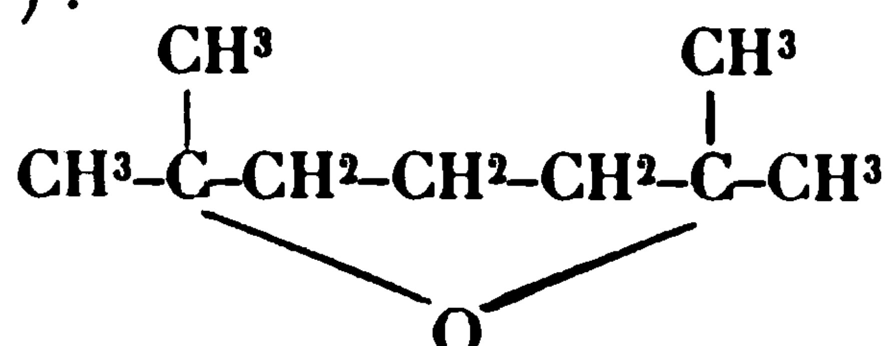
$d_4^{12,6} = 0,853$ $\quad n_D^{12,6} = 1,4285$

Rm. observée = 38,70 Rm. calculée 38,58

La formation de cet oxyde interne peut se concevoir aiusi : sur la double liaison du méthylhepténol il y a fixation de HI, puis, en se plaçant au point de vue de la théorie des tensions de Baeyer, l'atome d'iode, très voisin de l'atome d'hydrogène du groupement OH, s'élimine avec cet atome donnant lieu à la formation de l'oxyde de méthylheptène :

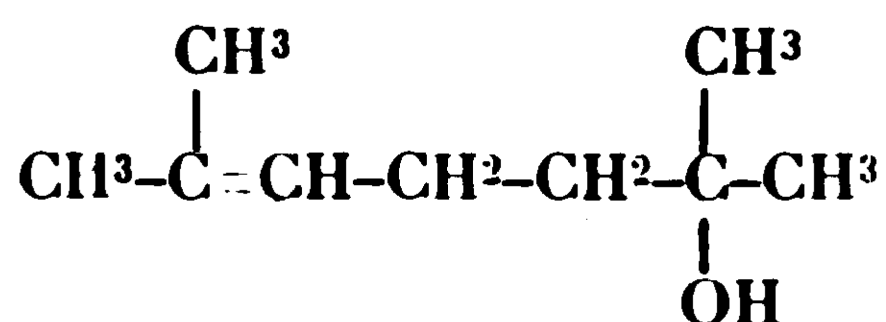


L'oxyde de méthylheptène, Eb. = 127-128°, obtenu à partir du méthylhepténol se différencie nettement de l'oxyde de diméthylheptène (Eb. = 141-143°) :



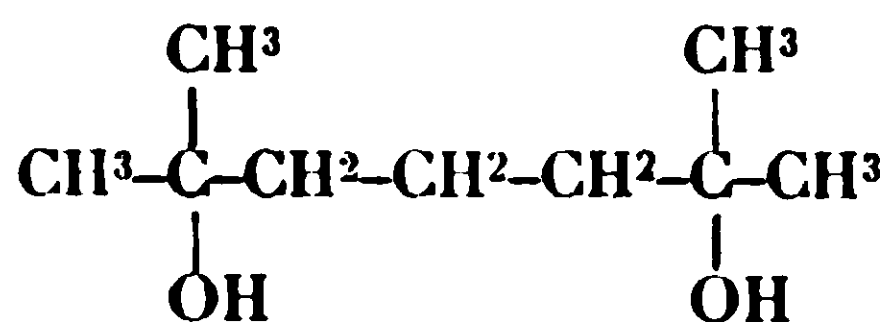
Ce dernier oxyde interne a été obtenu par deux voies différentes, ce qui enlève tout doute possible sur sa constitution.

Rupe et Schlochoff (15) par action de CH^3MgI sur la méthylhepténone naturelle, ont préparé le diméthylhepténol :

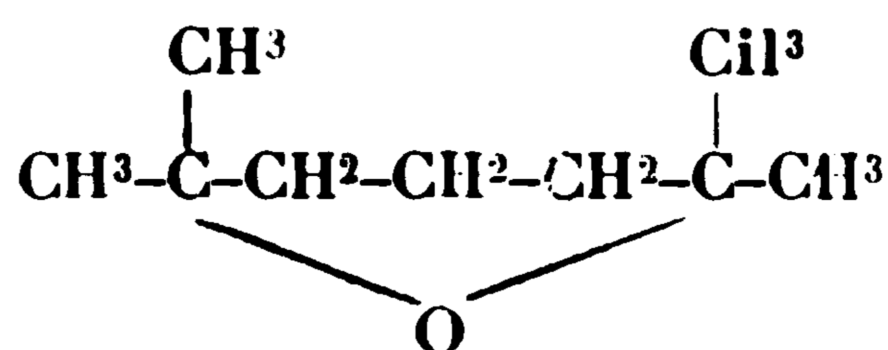


Cet alcool hydraté par SO^4H^2 a donné le glycol correspondant, lequel par perte d'une molécule d'eau conduit à l'oxyde de diméthylheptène, corps liquide bouillant à 142°.

D'autre part, Bruylants (16) a fait agir CH^3MgBr sur le glutarate d'éthyle et a isolé le glycol suivant :



Celui-ci par perte d'eau a donné naissance à l'oxyde interne :



Corps liquide bouillant à 141-143°.

Or dans tous les essais que nous avons effectués, l'oxyde interne obtenu avait comme point d'ébullition 127-128°, ce qui l'identifiait bien avec l'oxyde de méthylheptène.

En outre, nous avons préparé le diméthyl-2.6-heptène-2-ol-6 par

(15) Rupe et Sclochoff, *loc. cit.*

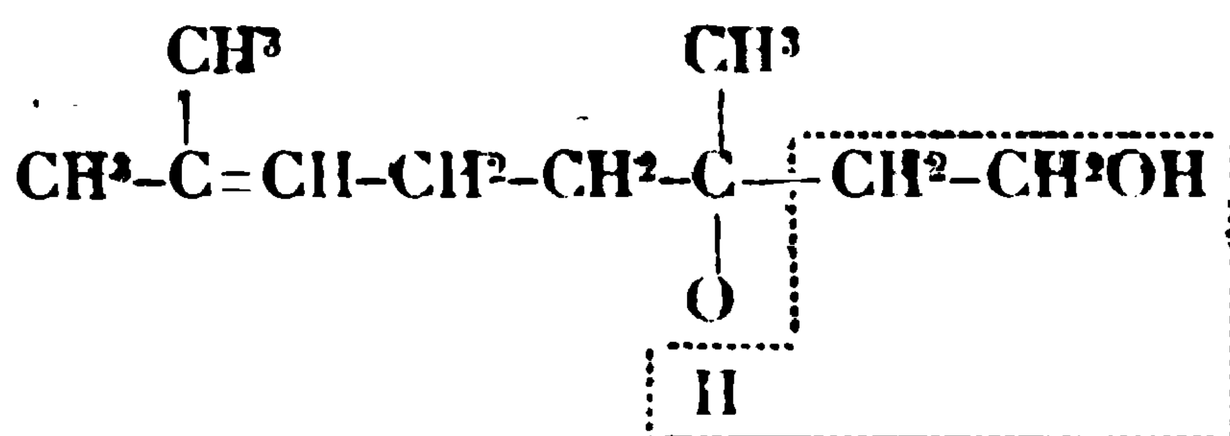
(16) Bruylants, *Bull. Ac. Roy. Belgique* (Sciences), 1909, p. 276.

action de CH^3MgI sur la méthylhepténone naturelle. L'alcool obtenu a donné un allophanate fondant à 108°, tandis que celui du méthylhepténol fond à 99-100°

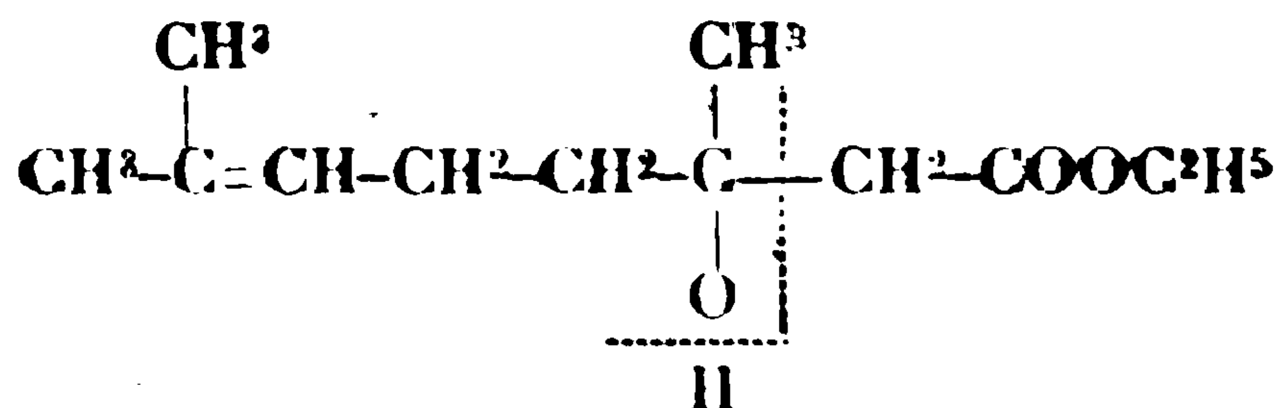
L'ensemble de ces comparaisons montre d'une façon certaine que le corps obtenu par action de la potasse alcoolique sur le géraniol est le méthylhepténol.

Mécanisme de la réaction de passage du géraniol au méthylhepténol.

Pour expliquer cette réaction de passage, il est vraisemblable d'admettre qu'il y a fixation d'une molécule d'eau sur la double liaison voisine du groupement fonctionnel alcool, puis dédoublement du glycol obtenu, avec formation d'une part de $CH^3.CH^2OH$ et d'autre part de méthylhepténone :



De tels exemples de dédoublement d'alcools ont été signalés par divers chimistes (17). En particulier, Bouveault et Blanc (18) ont remarqué qu'en faisant agir $C^2H^5OH + Na$ sur l'alcool éther sel :



il y avait production de méthylhepténol et ils ont expliqué ce fait par le dédoublement de l'alcool-éther avec production de méthylhepténone réduite alors en alcool secondaire correspondant.

Dans le cas qui nous occupe, la méthylhepténone produite va se trouver en présence de potasse alcoolique qui contient C^2H^5OK. Cet alcoolate jouera simultanément deux rôles : il condensera une partie de la cétone sur elle-même et agira comme réducteur sur l'autre partie pour donner le méthylhepténol. Ces deux actions se produiront en même temps avec leurs vitesses de réactions propres dépendant des conditions réactionnelles.

Il a été indiqué (19) un certain nombre d'exemples de réduction du groupement CO cétonique par la potasse ou la soude alcooliques.

(17) Voir Escourrou, *Bull. Soc. chim.*, 1926, t. 39, p. 1134.

(18) Bouveault et Blanc, *Bull. Soc. chim.*, 1904, t. 31, p. 1214.

(19) Zaguemenny, *D. ch. G.*, 1876, t. 9, p. 276; Erdmann, *diss.*, Rostock, 1910, p. 109; Schicht, *D. R. P.* 327510 (1920).

Verley (20) et Ponndorff (21) ont obtenu des alcools secondaires en faisant agir des alcoolates sodiques sur les cétones correspondantes.

Pour mettre en évidence le rôle réducteur de C^2H^5OK, nous avons fait un essai sur la méthylhepténone elle-même : 30 gr. de méthylhepténone naturelle, $Eb_{18} = 70\text{-}71°$, sont mélangés avec une solution alcoolique de potasse (10 gr. KOH + 120 cc. alcool à 95 0/0), puis chauffés en autoclave à 140° pendant 4 heures. Après refroidissement nous avons obtenu une masse liquide qui a été versée dans un excès d'eau. On neutralise par CH^3COOH et sèche par SO^4Mg.

Nous avons isolé, après deux rectifications, 9 gr. d'un liquide bouillant à 83-84° sous 17 mm.

Le corps obtenu est le *méthylhepténol* caractérisé par son allophanate P. F. 100°.

Il n'a pas été retrouvé de la méthylhepténone, mais il a pris naissance une quantité importante de produits de polymérisation provenant de la condensation de la méthylhepténone sur elle-même.

D'autre part, en examinant les produits résultant de l'action de la potasse alcoolique sur le géraniol et bouillant au-dessus de 125° sous 15 mm., nous avons pu isoler, après plusieurs rectifications, une certaine quantité d'un liquide bouillant sous 16 mm. à 174-180°.

Analyse. — Trouvé : C = 82,0, H = 11,17. — Calculé pour $C^{10}H^{20}O$: C = 82,05, H = 11,11.

Le corps obtenu correspond au produit de condensation de 2 molécules de méthylhepténone sur elle-même avec perte d'eau. Il a été obtenu antérieurement par Léser (22), puis Escourrou (23) et son existence montre la formation temporaire de méthylhepténone.

L'ensemble de ces faits est donc en parfait accord avec le mécanisme que nous avons proposé pour expliquer le passage du géraniol au méthylhepténol.

ÉTHERS HALOGÉNÉS DU MÉTHYLHEPTÉNOL.

I. — *Éther chlorhydrique.*



$$CH^3\text{-}\underset{|}{\overset{CH^3}{C}}{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CHCl\text{-}CH^3$$

Cet éther chlorhydrique a déjà été obtenu par Helferich et Dommer (24), en appliquant au méthylhepténol la méthode de Darzens, c'est-à-dire en faisant agir $SOCl^2$ sur un mélange de pyridine et de cet alcool.

Nous avons suivi les indications de ces chimistes et nous avons

(20) Verley, *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. 37, p. 871 ; 1927, t. 41, p. 791.
(21) Ponndorff, *Zeit. ang. Ch.*, 1926, t. 39, p. 138.
(22) Leser, *C. R.*, 1898, t. 127, p. 763.
(23) Escourrou, *thèse doctorat*, Lyon, 1925, p. 18.
(24) Helferich et Dommer *D. ch. G.*, 1920, t. 53, p. 2004.

obtenu une petite quantité d'oxyde de méthylheptène (Eb. 127°) et le dérivé chloré bouillant à 59-61° sous 15 mm.

Nous avons essayé en vain de réaliser le dérivé organo-magnésien de ce chlorure de méthylheptényle; l'addition de divers catalyseurs, comme I, Br, $HgCl^2$, acétate d'éthyle, est resté sans effet, soit à froid, soit à la température d'ébullition de l'oxyde d'éthyle.

II. — *Éther bromhydrique.*



Pour obtenir cet éther bromhydrique nous avons appliqué au méthylhepténol la méthode de Norris (25), c'est-à-dire l'action d'une solution aqueuse de HBr bouillant à point fixe.

Soit en mélangeant à froid les produits réactionnels puis en chauffant à légère ébullition, soit en faisant tomber lentement l'alcool sur la solution de HBr en excès et bouillante, nous n'avons pas obtenu de résultats satisfaisants.

A côté d'une petite quantité d'oxyde de méthylheptène et de divers autres produits, il ne s'est formé que très peu de l'éther bromhydrique attendu.

Action de PBr^3.

Dans un mélange de 50 gr. de méthylhepténol et 60 cc. de CCl^4 refroidi au voisinage de 0°, on ajoute par petites portions et en agitant 40 gr. de PBr^3 (excès de 15 0/0) + 30 cc. de CCl^4 maintenus à basse température.

Après un contact d'une heure, on chauffe pendant 30 minutes à légère ébullition. On verse alors dans un excès d'eau et après avoir neutralisé par une solution de NaOH à 5 0/0 on distille CCl^4.

Par deux rectifications sous pression réduite, on obtient sous 14 mm. à 71-72° un liquide incolore d'odeur éthérée, fixant Br et décolorant MnO^4K, constitué par le *bromure de méthylhepténylе*.

Le rendement atteint 60 0/0 environ, en augmentant la quantité de PBr^3 il y a production de dérivé dibromé.

Analyse. — Trouvé : Br 0/0, 41,5. — Calculé pour $C^8H^{15}Br$: Br 0/0, 41,8.

$d_4^{17} = 1,146$ $n_D^{17} = 1,4720$

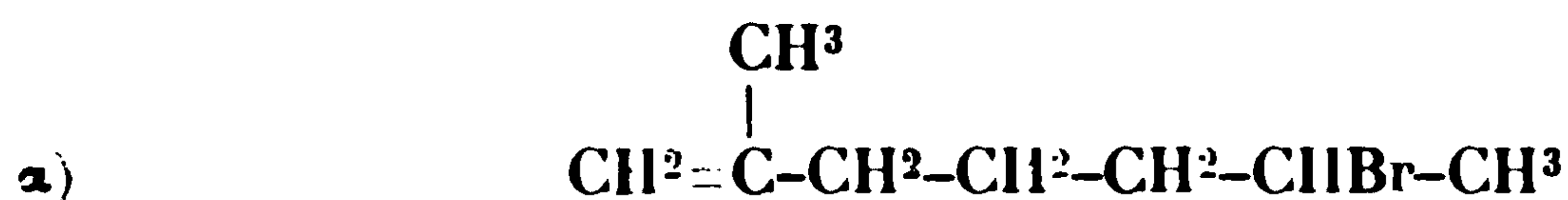
Rm. observée = 46,67 Rm. calculée = 46,43

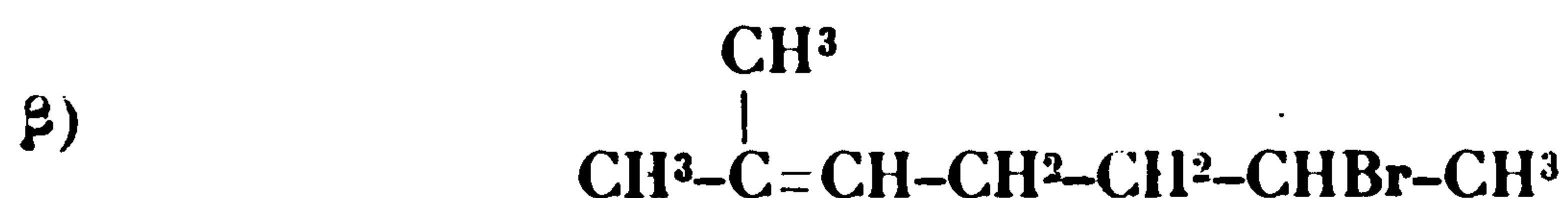
Ozonisation quantitative :

Trouvé :	aldéhyde formique...	6 0/0	forme α 22 0/0
	acide formique......	16	
	acétone	76	forme β 76 0/0

(25) NORRIS, *Am. ch. J.*, 1907, t. **38**, p. 626; *Am. Soc.*, 1916, t. **38**, p. 1071; 1920, t. **42**, p. 2093.

Le bromure de méthylheptényle est donc un mélange des deux formes isomériques α et β :

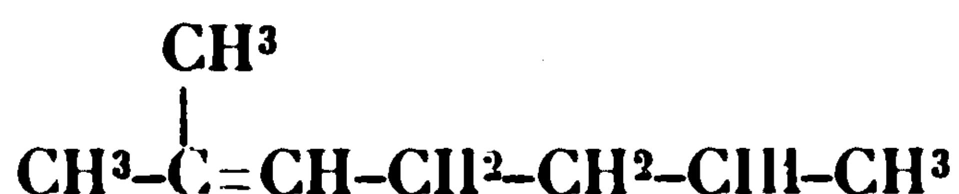

α) $CH^2=C(CH^3)-CH^2-CH^2-CH^2-CHBr-CH^3$


β) $CH^3-C(CH^3)=CH-CH^2-CH^2-CHBr-CH^3$

Il faut remarquer qu'en passant du méthylhepténol à son éther bromhydrique, il y a eu augmentation de la proportion de la forme α, de 10 à 22 0/0. Ainsi apparaît une action isomérisante de PBr^3, elle est due vraisemblablement à HBr qui se produit sous l'influence de traces d'humidité pendant la bromuration. Le mécanisme de cette isomérisation est identique à celui mentionné antérieurement (26) pour HCl au sujet du *d*-citronnellol.

Le bromure de méthylheptényle (27) donne aisément, par addition d'une trace d'iode, un dérivé organomégnésien.

III. — *Ether iodhydrique.*


$CH^3-C(CH^3)=CH-CH^2-CH^2-CHI-CH^3$

Nous avons indiqué précédemment qu'en faisant agir à basse température, une solution aqueuse de HI bouillant à point fixe sur le méthylhepténol, il se produit surtout l'oxyde de méthylheptène.

Nous avons répété le même essai en faisant tomber le méthylhepténol sur la solution de HI maintenue à l'ébullition, de manière à entraîner le dérivé iodé prenant éventuellement naissance.

Après avoir extrait au moyen du benzène et détruit par SO^3NaH l'iode libéré, on soumet à la rectification.

On obtient ainsi une petite quantité d'oxyde de méthylheptène et après 2 rectifications sous 6 mm. entre 95-105° un liquide fortement coloré en brun par l'iode libre.

Analyse. — Dosage de I (Baubigny-Chavanne), trouvé : I 0/0, 61,3. — Calculé pour $C^8H^{15}I$: I 0/0, 53,4 ; pour $C^8H^{16}I^2$: I 0/0, 69,4.

Le produit obtenu est un mélange de dérivés monoiodé et diiodé souillés par de l'iode libre. Il réagit sur Mg en présence d'éther, mais en raison de la difficulté de préparation du dérivé monoiodé pur nous n'avons pas poursuivi nos recherches dans cette voie.

(26) Grignard et Dœuvre, *C. R.*, 1928, t. 187, p. 333.

(27) Nous avions déjà effectué ces recherches, lorsque nous avons eu connaissance du brevet allemand, n° 423544, pris par Taur, Wingler et Schulemann, qui ont obtenu le bromure de méthylhepténylе d'une façon identique à la nôtre. Toutefois, ces auteurs indiquent comme point d'ébullition du dérivé bromé 89° sous 20 mm.

d-CITRONNELLOL NATUREL.

Après l'action de la potasse alcoolique sur le géraniol employé précédemment, nous avons isolé, sous 14 mm., entre 115-125°, une fraction comprenant du géraniol et du *d*-citronnellol. Ce résidu a été soumis, dans les mêmes conditions, à trois reprises différentes, à l'action de la potasse alcoolique pour réaliser la destruction complète du géraniol et obtenir du *d*-citronnellol pur. Nous sommes arrivés ainsi à un liquide bouillant à 119-121° sous 20 mm.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 77,4, H 0/0, 12,73. — Calculé pour $C^{10}H^{20}O$: C 0/0, 76,85, H 0/0, 12,90 : pour $C^{10}H^{18}O$: C 0/0, 77,85, H 0/0, 11,77.

d_4^{17} — 0.866 (28) $n_D^{17} = 1,4617$ $\alpha_D^{16} = + 2°14'$ (1 dm.)

indice de brome = 109 0/0.

Allophanate P. F. 105-106°$_{corr.}$ (29).

L'analyse, l'indice de brome et l'examen de ces constantes comparées avec celles du *d*-citronnellol de réduction et du géraniol pur, montrent que le corps isolé est constitué principalement par du *d*-citronnellol contenant encore une petite quantité de géraniol non détruit par la potasse.

Ozonisation quantitative :

Trouvé :	aldéhyde formique.......	6 0/0
	acide formique...........	18
	acétone.....	80

L'action de la potasse effectuée sur différents corps, sur le citral pour obtenir la méthylhepténone (30), sur le géraniol pour préparer le méthylhepténol, a montré que cette base alcaline n'exerce pas, d'une façon sensible, une influence isomérisante sur la position de la double liaison. Nous pouvons admettre qu'il en est de même dans le cas du *d*-citronnellol : l'alcool ainsi préparé possède vraisemblablement une constitution identique à celle qu'il avait dans l'essence de citronnelle.

Dans l'ozonisation précédente le dosage de la forme α est entaché d'une faible erreur par suite de la présence d'une petite quantité de géraniol. Il en est de même pour le dosage de la forme β parce que les proportions d'isomères contenues dans le géraniol et le citronnellol peuvent être différentes.

Néanmoins, il y a lieu de conclure que le *d*-citronnellol naturel est constitué approximativement par un mélange d'isomères des formes α (20 0/0) et β (80 0/0) :

(28) Une erreur s'est glissée dans l'indication de la densité de corps : GRIGNARD et DŒUVRE, *C. R.*, 1928, t. **187**, p. 333.

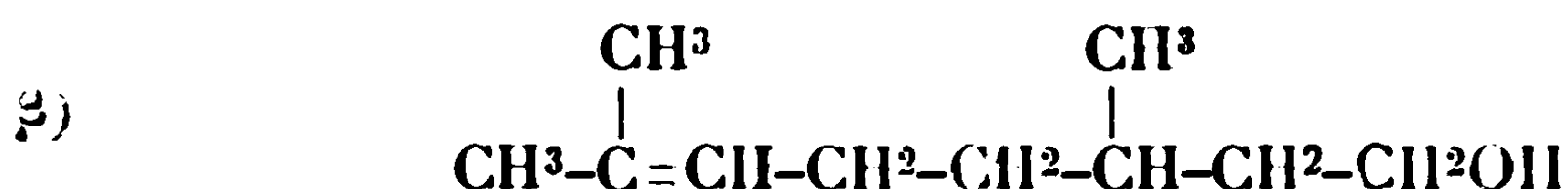
(29) Allophanate du *d*-citronnellol de réduction. P. F. 105-106° corr.

(30) GRIGNARD, DŒUVRE et ESCOURROU, *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. **35**, p. 932.

α)



β)



Action du chlorure de benzoyle. — Afin de purifier complètement le citronnellol, nous avons eu recours au traitement par C^6H^5COCl, qui a été appliqué antérieurement, par Barbier et Bouveault (31), pour éliminer le géraniol accompagnant le rhodinol.

Des poids égaux de *d*-citronnellol et de C^6H^5COCl sont chauffés vers 140-160° pendant 8 heures. Le géraniol est détruit, tandis que le citronnellol est transformé en éther benzoïque.

Le benzoate de citronnellyle, isolé sous 190-200°, est saponifié par la potasse alcoolique.

Après deux rectifications, on obtient le *d-citronnellol* pur, P. E. 118-119° corr. sous 18 mm., liquide incolore, d'odeur rosée.

Constantes physiques :

$d_4^{15} = 0,860$ $n_D^{15} = 1,4572$

Rm. observée = 49,48 Rm. calculée = 49,43

Pouvoir rotatoire pour 1 dm. $\alpha_D^{15} = +2°18'$

Indice de brome = 96 0/0 (contact 40 m.)

Allophanate P. F. 104°,5-105,5 corr.

Les constantes physiques diffèrent légèrement de celles du produit primitif et sont identiques, aux erreurs d'expériences près, à celles du *d*-citrounellol de réduction.

Ozonisation quantitative :

Trouvé :	aldéhyde formique...	15 0/0	forme α 39 0/0
	acide formique......	24	
	acétone..............	59	forme β 59 0/0

Si nous comparons les proportions d'isomères α et β du citronnellol, après action de C^6H^5COCl, avec celles du citronnellol primitif, nous constatons qu'elles présentent entre elles une différence notable. Nous voyons ainsi apparaître un fait nouveau : le traitement par C^6H^5COCl modifie la proportion des isomères α et β.

Nous avons pensé que l'agent d'isomérisation n'était pas C^6H^5COCl lui-même, mais HCl qui prend naissance au moment de l'éthérification du citronnellol. Pour vérifier l'exactitude de cette hypothèse nous avons procédé à l'expérience suivante : dans le citronnellol primitif, n'ayant pas encore subi l'action de C^6H^5COCl porté à 100°, on fait passer un courant d'HCl gazeux et sec, pendant 20 minutes, puis la masse liquide est chauffée progressivement

(31) Barbier et Bouveault, *C. R.*, 1896, t. **122**, p. 530.

jusqu'à atteindre 150°; on maintient cette température pendant deux heures, tout en continuant à faire agir HCl. Après traitement, à l'ébullition, par de la potasse alcoolique et après deux rectifications il a été isolé un liquide constitué par du *d*-citronnellol, $Eb_{17} = 118\text{-}119°$, $d_4^{15} = 0,863$, $n_D^{17} = 1,4577$, et qui donne à l'ozonisation :

aldéhyde formique......	14 0/0	forme α 42 0/0
acide formique.........	28	
acétone................	54	forme β 54 0/0

Cette essai confirme donc que l'agent d'isomérisation est effectivement HCl et le mécanisme de cette transformation apparaît simplement : le citronnellol, mélange des deux formes α et β, fixe HCl sur la double liaison en donnant un seul dérivé chloré, puis, dans les conditions opératoires, il y a élimination d'une molécule d'HCl avec formation simultanée d'une double liaison dans les deux directions possibles, et ainsi prennent naissance les formes α et β avec des proportions différentes de celles du corps primitif.

Cette explication est en désaccord avec la règle de Saytzeff-Markownikoff, au sujet du sens de l'orientation d'une liaison éthylénique formée par élimination de H^2O ou d'un acide halogéné, mais de nombreuses exceptions ont montré que cette règle n'est pas rigoureuse.

Barbier et Locquin (32) avaient constaté qu'en fixant un acide halogéné sur la double liaison du *d*-citronnellol, puis en enlevant cet acide halogéné par l'acétate de soude, ils obtenaient le *d*-rhodinol différent de l'alcool primitif. Partant de l'idée que le *d*-citronnellol était un corps unique, répondant à la forme α, et appliquant rigoureusement la règle de Saytzeff-Markownikoff, ils expliquèrent ces faits par le passage de la forme α a la forme β.

L'alcool que nous avons obtenu, après l'action de C^6H^5COCl, est le véritable inverse optique du *l*-rhodinol (33) de Barbier et Bouveault.

Ces deux alcools possèdent des constantes physiques identiques. ils donnent des allophanates fondant au même point et ils sont constitués par des mélanges des formes isomériques α et β, avec une proportion de forme α voisine de 40 à 45 0/0. Au point de vue de l'activité optique, ils présentent une certaine différence causée par une racémisation partielle qui n'est pas la même pour chacun d'eux.

(Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences de Lyon.)

(32) Barbier et Locquin, *C. R.*, 1913, t. **157**, p. 1114.

(33) Grignard et Doeuvre, *C. R.*, t. **187**, p. 330.

RAPPORT

SUR LES COMPTES DE L'EXERCICE 1928

PRÉSENTÉ PAR LA COMMISSION DES FINANCES

Composée de

MM. MEUNIER, THESMAR, Ch. MOUREU, G. URBAIN,

JOLIBOIS, rapporteur,

du Président et du Secrétaire général.

MESSIEURS,

Grâce à une prudence, à laquelle nos inquiétudes de l'an dernier n'ont pas été indifférentes, notre budget s'est maintenu sensiblement au niveau de celui de 1927, atteignant 517.593 fr. 50, au lieu de 536.194 fr. 67. Néanmoins, nous avons encore 9.179 fr. 41 d'excédent de dépenses. La situation ne s'est d'ailleurs maintenue dans cet état d'équilibre que grâce à une compression de nos extraits dont la permanence n'est nullement désirable. Voici le détail de nos recettes et de nos dépenses :

Recettes. — Le total en est de 508.414 fr. 09 (au lieu de 458.162 fr. 94) et se subdivise ainsi :

1° Droits d'entrée et cotisations : 132.450 fr., en progrès de 6.931 fr. sur l'année passée. De ce côté, nous espérons une amélioration assez sérieuse, puisque nos nouveaux statuts autorisent un relèvement de nos cotisations; toutefois, l'effet ne s'en fera ressentir pleinement qu'en 1930, le décret du Conseil d'Etat ne nous étant parvenu qu'en janvier, alors que nombre de cotisations étaient acquittées;

2° Compte dit du *Bulletin* (Masson) : 130.372 fr. 75 au lieu de 124.002 en 1927, soit une augmentation de 6.370 fr. 75, plus-value due partie aux abonnements, partie aux ventes d'années et numéros divers. Les annonces ont fléchi de 6.535 fr. à 1.130 fr. Il est toujours intéressant de constater que notre fonds de librairie rapporte quelque peu : 25.016 fr. 75;

3° Intérêts et revenus disponibles : 35.250 fr. 36 en avance de 1.612 fr. 23;

4° Revenus et legs à affectation spéciale : 8.517 fr. 65;

5° Subvention de la Confédération pour extraits supplémentaires de la Caisse des recherches scientifiques et du ministère des Affaires étrangères 186.500 fr., soit 34.500 fr. de plus qu'en 1927. Ce sont en majeure partie ces subventions qui nous permettent de subsister;

6° Recettes extraordinaires : 15.323 fr. 28, dont 7.200 fr. provenant de rachats de cotisations, 3.123 fr. 28 de primes sur remploi de titres sortis aux tirages, auxquels nous sommes heureux d'ajouter 5.000 fr. que M. Firminich a bien voulu nous remettre pour nos conférences; le Conseil tient à lui témoigner ici sa reconnaissance. Enfin, le Comité de l'Industrie chimique nous est venu en aide pour liquider un passé déficitaire; nous en reparlons plus loin.

Dépenses. — Voici, comme d'habitude, les trois principaux chapitres :

1° Administration et frais divers : 30.720 fr. 10, soit une augmentation de 1.340 fr. 28, imputable en grande partie aux frais de propagande.

2° Compte *Bulletin :* 471.155 fr. 70, soit 14.901 fr. 50 de moins que l'an dernier. On s'est en somme stabilisé vers 470-480.000 fr. pour le *Bulletin.* Comme précédemment, on voit que les tables annuelles constituent une dépense considérable; en l'espèce 67.863 fr. 10, au lieu de 68,307 fr. 60 en 1927.

3° *Réserves.* — Dans le compte précédent sont comptés 25.000, réservés pour la future table décennale, ce qui porte le total mis de côté à cet effet à 134.678 fr. 10. La confection de cette table est décidée pour la période 1917-1926.

4° *Réserves obligatoires.* — On doit incorporer dans ce chapitre de dépenses les réserves relatives aux Prix Adrian, Leblanc, Schutzenberger et au fonds Friedel, soit 8.517 fr. 70 et, enfin, 7.200 pour le rachat des cotisations.

C'est d'après ces résultats que notre compte présente cette année un déficit de 9.179 fr. 41.

Réserves. — Nous avons comme l'an dernier réservé 25.000 fr. pour la table décennale. Les réserves pour les prix n'offrent rien de spécial: le fonds Friedel, épuisé l'an dernier pour solder une partie de notre déficit et celui des années antérieures, se compose uniquement du revenu de l'année courante, soit 5.490 fr. 90. Nous avons laissé à la bibliothèque sa réserve de 12.557 fr. 80.

Cette année, nous aurions encore eu un déficit sérieux si le Comité des Industries chimiques ne nous était venu en aide avec une générosité dont nous sommes émus. Il nous a versé 80.000 fr. pour nos besoins immédiats. Tout de suite, nous utilisons une bonne moitié de cette somme, soit 45.505 fr. 84 pour régler les situations antérieures et actuelle, savoir : les déficits restants de 1926 et 1927 se montant à 36.961 fr. 23, celui de cette année se montant à 9.179 fr. 41 dont nous n'avons à soustraire que le modeste excédent de recettes de 1925 s'élevant à 637 fr. 80. Dans ces

conditions, nos réserves totales s'élèvent à 200.711 fr. 29 au 31 décembre 1928.

Il n'y a de réellement disponibles sur ce total que les 34.494 fr. 16, reliquat du versement du Comité des Industries chimiques. Cela va nous permettre néanmoins d'aborder, sans trop de crainte, les dépenses nécessaires pour les conférences que nous avons projetées, et d'augmenter, si besoin est, le nombre de nos extraits.

Nous le pourrons d'autant mieux que les relèvements des cotisations nous procureront quelques nouvelles ressources, cette année, en attendant qu'ils aient produit leur plein effet l'année prochaine.

Budget prévisionnel. — Nous l'avons à peine modifié. On le trouvera augmenté aux recettes d'une somme de 20.000 fr. et aux dépenses d'une de 10.000; l'ensemble laisse disponible pour le *Bulletin* et sa table annuelle 364.000 fr., nombre inférieur de 100.000 fr. à la dépense de l'année 1928.

Portefeuille. — Depuis plusieurs exercices, il était resté intact. Cette année, nous incorporons à notre avoir :

1° 600 fr. de rente française 6 0/0 1920, pour un capital de 9.950 fr. 98, achetés avec les fonds du legs Ancel;

2° 1.620 fr. de rente française 6 0/0 1920, pour un capital de 26.757 fr. 74 achetés statutairement avec les fonds de réserve provenant du rachat des cotisations.

Nous vous prions en souscrivant à l'acceptation du présent rapport, de remercier bien chaleureusement notre trésorier M. Detœuf, dont le concours éclairé et le dévouement assurent l'heureuse gestion de nos affaires.

Le rapporteur : JOLIBOIS.

COMPTES DE L'EXERCICE 1928

Recettes ordinaires.

		fr. c.
Cotisations et droits d'entrée		132 450 »
Rentes sur l'Etat et intérêts divers		43 768 06
Compte du Bulletin :		
Annonces	4 430 »	
Abonnements	100 926 »	
Ventes d'années et numéros divers	25 016 75	
Subvention pour extraits supplémentaires	157 500 »	
Subvention de la Caisse des Recherches scientifiques	23 000 »	
Subvention du Ministère des Affaires étrangères	6 000 »	
		316 872 75

Recettes extraordinaires.

Rachats de cotisations	7 200 »	
Subvention de M. Firminich pour conférence	5 000 »	
Bénéfice sur remploi titres sortis aux tirages	3 123 28	
		15 323 28
		508 414 09
Excédent de dépenses		9 179 41
		517 593 50

DEPENSES

Indemnité du Secrétaire générai...........	3 000	»		
Appointements de l'Agent................	6 000	»		
— du Bibliothécaire..........	2 000	»		
Loyer..................................	3 000	»		
Service de la salle........................	752	»		
Contributions et assurances...............	596	30		
Conférences..............................	1 125	»		
Gratifications diverses....................	1 020	»		
Frais de recouvrement, de correspondance, etc..............................	4 260	40		
Impressions diverses.....................	1 798	60		
Cotisation pour la Fédération nationale de Chimie................................	400	»		
Frais de propagande......................	3 614	»		
Droits de garde des titres.................	741	25	fr.	c.
Divers....................................	2 412	55	30 720	10
Réserves pour prix Adrian...............	2 000	»		
— — Schutzenberger.......	166	70		
— — Leblanc..............	250	»		
— Fondation Friedel :				
à distribuer..................	5 190	90		
à remployer..................	610	10		
— provenant rachat des cotisations.	7 200	»	15 717	70
A reporter.......			46 437	80

			fr. c.
Report			46 437 80

Compte du Bulletin

Impression du *Bulletin* (factures Dupont)..		264 033 25	
(Dont 177 531 fr. 85 pour documentation et 48 732 fr. pour table annuelle.)			
Factures papier		52 072 10	
Dont 25 883 fr. 70 pour documentation et 9 749 fr. 10 pour table annuelle.)			
Frais d'expédition des Bulletins :			
Facture Dupont	20 183 10		
— Masson	14 725 75		
		34 908 85	
Abonnements aux périodiques............		10 484 »	
Honoraires des Rédacteurs :			
Rédacteur en chef.......	10 000 »		
Secrétariat de la rédaction..................	6 000 »		
Bulletin (documentation).	50 275 50		
Tables	18 382 »		
		84 657 50	
Annuité pour table décennale.............		25 000 »	
			471 155 70
			517 593 50

RÉSERVES

	SITUATION AU 31 DÉCEMBRE 1927.	1928.	DISTRIBUÉ OU EMPLOYÉ EN 1928.	SITUATION AU 31 DÉCEMBRE 1928.
	fr. c.	fr. c.	fr. c.	fr. c.
Tables décennnales 1917-1926	109 678 10	25 000 »	» »	134 678 10
Réserve pour Bibliothèque	12 557 80	» »	» »	12 557 80
— **Prix Schutzenberger**	333 30	166 70	» »	500 »
— — **Adrian**	1 500 »	2 000 »	2 000 »	1 500 »
— — **Ancel**	10 386 »	600 »	9 950 98	1 035 02
— — **Leblanc**	500 »	250 »	500 »	250 »
Fondation Friedel :				
à distribuer	» »	5 490 90	» »	5 490 90
à remployer	2 490 10	610 10	» »	3 100 20
Rachat des cotisations	26 662 85	7 200 »	26 757 74	7 105 11
Comité des Industries chimiques.	» »	80 000 »	45 505 84	34 494 16
	164 108 15	121 317 70	84 714 56	200 711 29
Balance :				
Excédent de dépenses en 1927 .... 36 964 23				
Excédent de dépenses en 1928 .... 9 179 41				
46 143 64				
A déduire :				
Excédent de recettes en 1925 .... 637 80				
45 505 84				
				200 711 29

BUDGET PRÉVISIONNEL POUR L'ANNÉE 1929

Recettes.

	fr.	c.
Cotisations et droits d'entrée	130 000	»
Rentes sur l'Etat, arrérages et intérêts sur obligations.	40 000	»
Abonnements Masson	100 000	»
Annonces	6 000	»
Subventions	150 000	»
Ventes d'années du *Bulletin*	20 000	»
Total des recettes	446 000	»

Dépenses

	fr.	c.
Indemnité du Secrétaire général	3 000	»
Appointements du Rédacteur en chef	10 000	»
Secrétariat de la rédaction	6 000	»
Appointements de l'Agent	6 000	»
— du Bibliothécaire	2 000	»
Loyer	3 000	»
Service de la salle	750	»
Contributions et assurances	800	»
Conférences	16 000	»
Gratifications diverses	1 200	»
Frais de recouvrements, de correspondance, etc	4 500	»
Frais de propagande, impressions, circulaires	4 000	»
Abonnements aux journaux	15 000	»
Droits de garde	800	»
Cotisation à la Fédération nationale de chimie	400	»
Prix triennal Schützenberger	166	65
— biennal Nicolas Leblanc	250	»
— Adrian	2 000	»
Réserve pour fonds Friedel	6 000	»
Total des dépenses	81 866	65
Laissant disponible pour la publication du *Bulletin* et de ses Tables	364 000	»

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SEANCES

SÉANCE DU VENDREDI 22 MARS 1929.

Présidence de M. DELÉPINE, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires

MM. René HEILMANN, LEPRESTRE, Pierre Maurice BARANGER, Joseph ROSELLO, André DANSETTE.

Est présenté pour être membre titulaire :

M. Léonard LEPRÉVOST, 20, rue Jean-Daudin, Paris (15e), présenté par MM. Ch. MOUREU et Ch. DUFRAISSE.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Leçons sur la conductibilité des électrolytes, de E. DARMOIS (*Editeur :* Vuibert).
Ecarlate R, Aminoazotoluène et Acétazotoluide comme cicatrisants, de Ed. JUSTIN-MUELLER.
Sur la nitration des méthane- et éthane-sulfonyl-p-phénétidines, de F. REVERDIN.
Studies on inflammability of Hydrogen, de Y. TANAKA et Y. NAGAI.
Effect of anti-knock Materials ou the Speed of initial uniform movement of the Flame in Hydrocarbon-Air mixtures, de Y. NAGAI.

Deux plis cachetés ont été déposés, l'un (n° 501) par M. GODCHOT à la date du 12 mars 1929; l'autre (n° 502) par M. Auguste ROUVÉ à la date du 18 mars 1929.

M. le PRÉSIDENT annonce que la Société Chimique de Pologne invite la Société Chimique de France à prendre part au 2e Congrès des chimistes polonais qui aura lieu les 2-4 juillet 1929 à l'Université de Poznan. Les mémoires pourront être présentés jusqu'au 1er mai à la Société Chimique de Pologne, 3, rue Polna, à Varsovie.

M. le PRÉSIDENT informe les membres présents que le Conseil de la Société Chimique a décidé d'instituer une série de conférences-discussions sur un des sujets les plus généraux et les plus intéressants de la Chimie : *Les théories de valence.*

Plusieurs séances seront consacrées à ces discussions. Un rapport sera envoyé avant chaque séance à tous les membres de la Société ; la séance sera consacrée à la discussion de ce rapport.

Dans une 1re séance, M. CROZE, traitera de la *constitution des enveloppes électroniques de l'atome. Tableau périodique*.

Successivement seront exposés : par M. ALLARD : *La théorie de Kossel-Magnus;* par M. DARMOIS : *La déformation des ions au cours de la combinaison. Conséquences physiques et chimiques;* par M. G. DUPONT : l'*Unification des doctrines de valence. Valence polaire et covalence;* par M. BAUER : *La valence au point de vue de la mécanique ondulatoire.*

Au début de la 1re séance, M. G. URBAIN, exposera le programme général de ces discussions.

Hydrolyse des sels complexes.

M. G. URBAIN, au cours d'une intéressante causerie expose ses idées sur ce sujet; son exposé sera publié au *Bulletin*.

A la suite de cette conférence, une discussion a lieu à laquelle prennent part MM. DUBRISAY, CARRÉ, LUCAS, OLMER, DELÉPINE et au cours de laquelle M. G. URBAIN est amené à développer et à préciser ses vues

---

SÉANCE DU VENDREDI 12 AVRIL 1928.

Présidence de M. DELÉPINE, *président*.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre titulaire :

M. Léonard LEPRÉVOST.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. CALVET, professeur au Lycée, 22, boul. d'Arras, à Marseille, présenté par MM. BERG et TIAN.

M. A. E. PORAIJ-KOSCHITZ, professeur à l'Institut technologique, Megdunarodni prospect à Leningrad, présenté par MM. A. FAVORSKY et J. S. ZALKIND.

M. JIPPEI KAWAMURA, laboratoire de Ringyoshikenjo, Meguro, Tokio, Japon, présenté par MM. HIROSHI NOMURA et V. GRIGNARD.

M. COLEMAN, assistant-professeur à l'Université de l'Iowa, présenté par MM. V. GRIGNARD et FOURNEAU.

M. Max MOUSSERON, pharmacien supérieur, chargé d'agrégation à la Faculté de Pharmacie de Montpellier, présenté par MM. GODCHOT et ASTRUC.

M. JAULMES, licencié ès sciences, préparateur à la Faculté de

Pharmacie de Montpellier, présenté par MM. MASSOL et FONZES-DIACON.

Le LABORATOIRE DE PHARMACIE de l'Asile de Ville-Evrard, présenté par MM. BOUGAULT et MALMY.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Rapport du Conseil de Chimie Solvay de 1928.

Le tétryl, le trinitranisol et le trinitrophénol, de L. DESVERGNES.

Discussion of the national-electrical safety code, édité par le Bureau of Standards.

A obra e a vida de James Marsh, de CARDOSO PEREIRA.

A vida e a obra de M. Berthelot, de CARDOSO PEREIRA.

Un pli cacheté (n° 503) a été déposé à la date du 27 mars 1929, par MM. COURTOT et OPINOFF.

SÉANCE DU VENDREDI 26 AVRIL 1929.

Présidence de M. DELANGE, *vice-président.*

Assemblée générale.

Les Comptes de l'Exercice 1928 et le Budget prévisionnel pour 1929 sont mis aux voix et approuvés.

Séance ordinaire.

Le procès-verbal de la précédente séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. CALVET, PORAIJ-KOSCHITZ, JIPPEI KAWAMURA, COLEMAN, Max MOUSSERON, JAULMES; le LABORATOIRE DE PHARMACIE de l'Asile de Ville-Evrard.

Sont présentés pour être membres titulaires :

M[lle] O. HUN, laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences, 1, rue Grandville, à Nancy, présentée par MM. F. BOURION et ROUYER.

M. JAMES BASSET, ingénieur, 4, rue des Eaux, à Paris (16e), présenté par MM. MATIGNON et E. FOURNEAU.

MM. M. BARTHÉLEMY et R. BARTHÉLEMY, 61, rue Denfert-Rochereau, à Paris (14e); CHAPIRO, 8, boul. Voltaire, à Paris (11e), CLERGUE, Société des Usines Rhône-Poulenc, à Vitry; DELAVENNA, 41, rue de Bourgogne, à Paris; DEMARGNE, 7, place Jussieu, à Paris (5e);

DUTHEIL, 5, rue Eugène-Pelletan, à Choisy-le-Roi; MÉNÉTRIER, Société des Usines Rhône-Poulenc, à Vitry; NICOLLE, 29, rue du Faubourg-du-Temple, Paris (X^e); SCRIABINE, SUAU, Société des Usines Rhône-Poulenc, à Vitry; VERBECQ, 191, avenue Rouget-de-l'Isle, à Vitry;

chimistes à la Société Rhône-Poulenc, présentés par MM. GRILLET et C. POULENC.

La Société a reçu pour sa Bibliothèque :

Traité de pharmacie chimique, de P. LEBEAU et C. COURTOIS (*Éditeurs :* MASSON et Cie).

Les phénomènes de membrane, de P. M. DUBOULOZ (*Éditeur :* G. DOIN et Cie).

La Société a reçu la communication suivante:

Œuvre du Centenaire SCHUTZENBERGER.

Les amis et anciens élèves de Paul SCHUTZENBERGER ont pris l'initiative de célébrer à la fin de cette année le Centenaire de cet illustre chimiste. A cet effet, un Comité, sous le haut patronage de M. le Président de la République, présidé par M. CROISET, administrateur du Collège de France, a été constitué.

Ce Comité a ouvert une souscription internationale, qui est destinée à couvrir les frais des cérémonies du Centenaire, mais qui a surtout pour but de constituer un capital dont le revenu sera utilisé à créer des bourses de recherche scientifique ou des prix, qui seront distribués par un Comité rigoureusement indépendant. Le Comité Schutzenberger a pensé que c'était là le moyen le plus efficace de parer à la crise de recrutement qui sévit actuellement dans les Laboratoires scientifiques, et qui menace à la fois et le développement de la Science française et la qualité des cadres futurs de l'Enseignement supérieur de la Chimie.

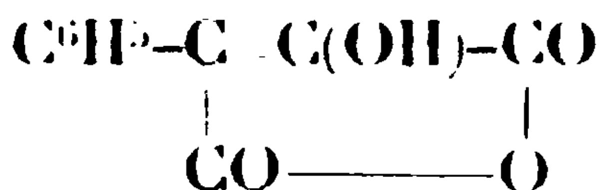
Le Comité espère que les membres de la Société chimique de France participeront largement à l'œuvre qu'il a entreprise, et qui doit porter le nom de l'un des anciens Présidents de notre Société.

Georges URBAIN,
Secrétaire général du Comité Schutzenberger.

Les souscriptions doivent être adressées à M. G. MÉKER, 11, avenue Casimir, à Asnières (Seine).

Sur l'anhydride phényloxymaléique.

M. J. BOUGAULT et Mlle Bl. LEROY exposent leurs nouvelles recherches sur l'anhydride phényloxymaléique :



découvert par M. Bougault en 1916.

Cet anhydride s'unit à toutes les amines, primaires, secondaires et tertiaires en donnant des composés cristallisés que l'on peut considérer comme de véritables sels de l'anhydride fonctionnant comme acide faible. Ces sels se préparent très facilement grâce à leur insolubilité dans l'éther; comme ils ont un point de fusion bien défini, ils peuvent servir à la caractérisation des amines.

Les sels obtenus avec les amines primaires et secondaires se transforment aisément par la chaleur (ou même spontanément à froid) en amides de l'acide phénylpyruvique; par exemple, avec l'aniline, on obtient l'amide :



$$C^6H^5.CH^2.CO.CO.NHC^6H^5$$

Ces amides, très stables, fournissent par leur point de fusion un deuxième repère pour la caractérisation des amines primaires et secondaires; on en peut obtenir un troisième en formant les semicarbazones de ces mêmes amides.

Les alcools aliphatiques des graisses de cachalot.

M. E. André et Mlle M. Th. François exposent les résultats des recherches qu'ils ont poursuivies sur la composition des matières insaponifiables de l'huile de spermacéti. Celles-ci représentent de 38 à 40 0/0 du poids de l'huile et sont constituées par un mélange d'alcools aliphatiques de poids moléculaire élevé, saturés ou non saturés, accompagnés d'une petite quantité de cholestérol.

Les alcools aliphatiques sont au nombre de cinq, trois d'entre eux sont des alcools saturés à chaîne normale, les deux autres sont des alcools éthyléniques.

La majeure partie des alcools saturés est constituée par l'alcool hexadécylique associé à une proportion assez faible de son homologue inférieur, l'alcool tétradécylique, et de son homologue supérieur, l'alcool octodécylique. Ces trois composés ont été nettement identifiés en comparant leur point de fusion (et celui de leur phényluréthane) avec les points de fusion correspondants des mêmes alcools préparés par réduction des esters éthyliques des acides myristique, palmitique et stéarique (méthode de Bouveault et Blanc).

Les alcools éthyléniques représentent environ 25 0/0 du poids de l'huile de spermacéti; l'alcool oléylique dont la découverte dans cette huile est due au chimiste japonais Tsujimoto (1921) s'y trouve mélangé à une très petite quantité d'un alcool en C^{22} possédant deux liaisons éthyléniques et dont l'existence n'y avait pas encore été signalée. Il répond à la formule $C^{22}H^{42}O$ qui en fait un docosadiénol; les auteurs proposent de l'appeler alcool érucénylique pour rappeler sa parenté avec l'acide érucique, acide monoéthylénique de formule $C^{22}H^{42}O^2$. Cet alcool a été caractérisé par l'étude de sa β-naphtyluréthane et de son dérivé tétrabromé d'addition et par son indice d'acétyle.

M. André et Mlle François ont en outre étudié une série de

dérivés de l'alcool oléique : ester allophanique, β-naphtyluréthane et phényluréthane; ils ont préparé et étudié les mêmes dérivés de l'alcool isomère de l'alcool oléylique, l'alcool élaïdylique. Ils ont réussi à transformer les dérivés dibromés d'addition de ces deux alcools en deux triols saturés nouveaux les octodécane-triols-1.9.10. $C^{18}H^{36}O^3$ pour lesquels ils proposent les noms d'oléycérol et d'élaïdicérol.

Enfin les auteurs ont préparé à partir du stéarolate d'éthyle, l'alcool acétylénique correspondant $C^{18}H^{34}O$, ou alcool stéarolylique.

Etude des oxydes d'éthylène dérivés des carbures Ar Ar' C CH². Formation et isomérisation.

Mlle Jeanne Lévy au nom de Mlle Dinah Abragam et au sien, expose ce qui suit :

Les oxydes d'éthylène Ar(Ar')=C–O–CH² s'obtiennent en quantité variable par action de l'acide perbenzoïque sur les diaryléthylènes dissymétriques. Leur isomérisation, très aisée et souvent spontanée, les transforme en aldéhydes diarylacétiques facilement identifiables.

Dans l'action de l'acide perbenzoïque sur les aryléthylènes dissymétriques, on isole, à côté de l'oxyde d'éthylène correspondant, et dans des proportions variables suivant les conditions expérimentales, un dérivé monobenzoylé des arylglycols dissymétriques, formé vraisemblablement par fixation sur la double liaison, d'une part de l'oxhydryle, et, d'autre part, du radical perbenzoyle C^6H^5-CO-O.

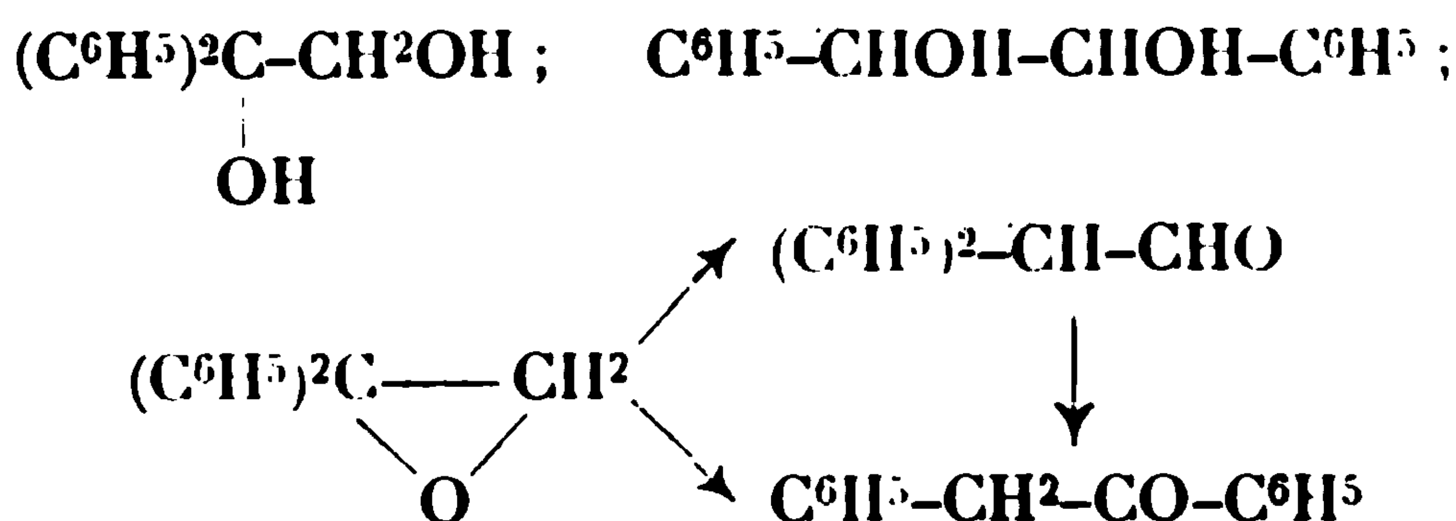
De tels dérivés monobenzoylés ont été isolés dans l'oxydation perbenzoïque du diphényléthylène, du phényltolyléthylène et du méta-méthoxyphénylanisyléthylène; ce dernier composé a été préparé dans le laboratoire de M. Tiffeneau par M. Pernot. Ces corps sont constitués par une poudre amorphe blanche fusible respectivement à 146°, 132° et 99°.

Leur constitution est fixée à la fois par leur analyse, leur cryoscopie et par un certain nombre de transformations. Traités par la potasse alcoolique ils se dédoublent en acide benzoïque et en diarylglycol dissymétrique; distillés à l'air ils se décomposent en acide benzoïque et en arylacétaldéhyde.

Il resterait à savoir, et cette question est actuellement à l'étude, si, traités dans certaines conditions expérimentales, ces dérivés monobenzoylés de glycol sont générateurs d'oxyde d'éthylène et s'ils doivent toujours être considérés comme les produits intermédiaires de la formation des oxydes dans l'action de l'acide perbenzoïque sur les chaînes éthyléniques.

A la suite de cette communication Mme Ramart indique que, en collaboration avec Mlle Amagat, elle a voulu préparer, par la même méthode, ces mêmes oxydes d'éthylène et que les produits obtenus sont également un mélange d'oxydes d'éthylène et d'aldéhydes.

Le mélange $(C^6H^5)^2C—CH^2$ (avec pont O) $+ (C^6H^5)^2CH.CHO$ chauffé à 450-500° en présence de terre d'infusoires a été transformé en désoxybenzoïne. Or, Mme RAMART et M. SALMON-LEGAGNEUR ont déjà montré que, suivant la température à laquelle on effectue la déshydratation des diphénylglycols (symétriques et dissymétriques), il se forme soit la diphénylacétaldéhyde, soit la désoxybenzoïne et que la diphénylacétaldéhyde est transformée directement par chauffage en désoxybenzoïne. Ces différentes transformations seront ainsi résumées :



A propos du citronnellol et du rhodinol
en réponse à J. Dœuvre.

M. J. SAVARD expose ce qui suit :

J. DŒUVRE a répondu à la critique de J. SAVARD des formules proposées par lui par les arguments suivants :

a). Le rapprochement fait par J. SAVARD des courbes d'absorption ultra-violette du linalol et du géraniol d'une part et du citronnellol et du rhodinol d'autre part, ne serait pas judicieuse puisque dans le premier cas l'un des alcools est tertiaire et l'autre primaire.

J. SAVARD fait remarquer que la position de la bande d'absorption est indépendante de la classe de la fonction alcool. Il renvoie à ses études précédentes *C. R.*, 1928, t. **186**, p. 1738; *C. R.*, 1928, t. **187**, p. 540 et *Bull. Soc. chim.* 1928, t. **43**, p. 978.

b) Le linalol et le géraniol sont de forme β tandis que le citronnellol est seul de forme β (80 0/0), le rhodinol contenant une forte proportion de forme α.

Il est possible que la spectrographie ne soit pas en mesure de comparer des chaînes qui ne sont pas rigoureusement identiques, bien que jusqu'à présent le passage d'une position α à une position β se soit toujours traduit par une modification de la courbe d'absorption; mais J. DŒUVRE n'a pas le droit de mettre en doute la valeur de l'analyse spectrale en s'appuyant sur le fait que le citronnellol possède la forme β et le rhodinol en grande partie la forme α puisque c'est là justement l'hypothèse que J. DŒUVRE s'efforce de démontrer.

La comparaison des courbes d'absorption montre que les positions des bandes ne cadrent pas avec les formules admises par J. DŒUVRE.

Le rapprochement que nous avons fait entre les courbes du linalol et du géraniol d'une part, et celles du citronnellol et du rhodinol d'autre part, est purement documentaire et n'a jamais constitué un des arguments de J. SAVARD. Son argumentation repose uniquement sur les positions des bandes du citronnellol et du rhodinol seuls.

c) J. SAVARD répète cette remarque à propos de l'argument suivant de J. DŒUVRE : le linalol et le géraniol ont deux doubles liaisons tandis que le rhodinol et le citronnellol n'en ont qu'une.

d) J. DŒUVRE ajoute qu'il est facile d'écrire dans l'espace ses formules de constitution de telle façon que les positions des fonctions dans la molécule soient en accord avec celles des bandes d'absorption. Ceci est vrai en admettant les formules classiques et non pas celles proposées par DŒUVRE.

e) Le rhodinol expérimenté par J. SAVARD pourrait contenir un peu de géraniol de forme β.

C'est possible, mais comme J. SAVARD a opéré sur les mêmes produits que J. DŒUVRE, il n'en demeure pas moins que la méthode d'analyse par l'ozone et la méthode spectrale restent en désaccord.

J. SAVARD conclut en se bornant à signaler ce désaccord, qui, selon lui, existe toujours, mais qui peut tout aussi bien être interprété contre la méthode spectrale ou contre la méthode à l'ozone selon les préférences du lecteur.

A propos des intensités des bandes d'absorption.

M. SAVARD fait remarquer que la loi de proportionnalité de l'intensité de l'absorption à la concentration s'applique au corps dissous et non pas à la fonction chimique représentée dans la molécule du corps dissous.

Les mesures de certains physico-chimistes, concernant des équilibres céto-énoliques et s'appuyant sur l'exaltation du maximum d'absorption d'une bande due à la double liaison, sont sans justification théorique.

M. Savard a eu l'occasion de constater que l'énolisation d'une cétone éthylénique ne produit pas une augmentation de l'absorption due à la double liaison, mais bien au contraire une diminution de son intensité sans que la position du maximum soit modifiée sensiblement.

On sait que l'intensité de l'absorption est proportionnelle :

1° Au rapport $\frac{N_2}{N_1}$ du nombre des molécules pouvant exister à l'état activé au nombre des molécules existant à l'état normal.

Ce rapport est égal, en admettant la loi de Boltzmann, à :

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

ν étant la fréquence de la bande étudiée et g_2 et g_1 deux oonstantes qui ne dépendent des états initial et activé d'énergie ;

2° A la probabilité spécifique A_f^i de passage d'une molécule de l'état initial à l'état activé.

Quand nous introduisons une deuxième double liaison dans la molécule et que la position de la bande d'absorption ne change pas, la valeur de $h\nu$ n'est pas modifiée. La probabilité A_f^i peut changer, mais rien ne permet de prévoir dans quel sens. Il n'y a donc aucune nécessité théorique justifiant l'exaltation de l'intensité d'absorption.

SÉANCE DU VENDREDI 10 MAI 1929.

Présidence de M. DELÉPINE, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. James BASSET, M. BARTHÉLEMY, R. BARTHÉLEMY, CHAPIRO, CLERGUE, DELAVENNA, DEMARGUE, DUTHEIL, MÉNÉTRIER, NICOLLE, SCRIABINE, SUAU, VERBECQ, Mlle O. HUN.

Sont présentés pour être membres titulaires :

M. CHAMPETIER, assistant à l'Institut Edmond de Rothschild, 36, rue de Dunkerque, à Paris, présenté par Mme RAMART et M. G. URBAIN.

M. BLÉGER, licencié ès sciences physiques, chimiste à la parfumerie Houbigant, présenté par M. SABETAY et Mlle TALLARD.

M. DROIN, ingénieur-chimiste, service des subsistances militaires à Casablanca (Maroc), présenté par MM. V. GRIGNARD et DŒUVRE.

M. R. VINCENT, ingénieur E. P. C. I., route de Loos, à Grenay (Pas-de-Calais), présenté par MM. DUFRAISSE et LEFRANC.

M. RYUZABURO NODZU, professeur à la Faculté des Sciences à l'Université impériale de Kyoto, présenté par MM. BUNKICHI MASUMOTO et Ch. DUFRAISSE.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Le lait au point de vue colloïdal, thèse de doctorat de M. Ch. PORCHER. L'auteur a accompagné son envoi de la note suivante :

J'ai l'honneur de déposer sur le Bureau de la *Société chimique de France* un exemplaire du travail que je viens de présenter devant la Faculté des Sciences de Lyon comme thèse de Doctorat ès Sciences physiques.

Il est intitulé : *Le lait au point de vue colloïdal. Recherches sur le mécanisme de l'action de la présure*, et s'abrite lui-même sous un

titre extrêmement large : *La méthode synthétique dans l'étude du lait*, qui en montrera tout de suite la tendance et l'esprit.

J'ai été amené dans ce travail à réunir tout un ensemble de recherches que depuis de longues années je poursuis dans mon Laboratoire. J'ajouterai que les documents que j'ai été amené à compulser m'ont conduit à développer plusieurs chapitres sur la caséine, sa composition, ses combinaisons. J'ai esquissé un projet de constitution de la caséine, dans le but surtout d'expliquer les réactions de cette intéressante protéine.

Deux plis cachetés ont été déposés, l'un (n° 504) par MM. René Sornet à la date du 30 avril 1929, l'autre (n° 505) par M. Pierre Bedos à la date du 1er mai 1929.

M. le Président informe la Société de la mort de M. Donat Agacue, président de la Société de Chimie industrielle ; il exprime les condoléances de la Société chimique de France.

Action des dérivés organo-magnésiens sur les oxydes d'éthylène.

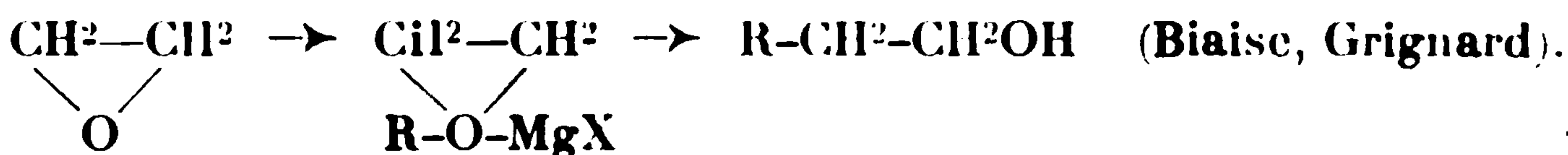
M. Tiffeneau, en son nom et au nom de Mlle Jeanne Lévy, communique ce qui suit :

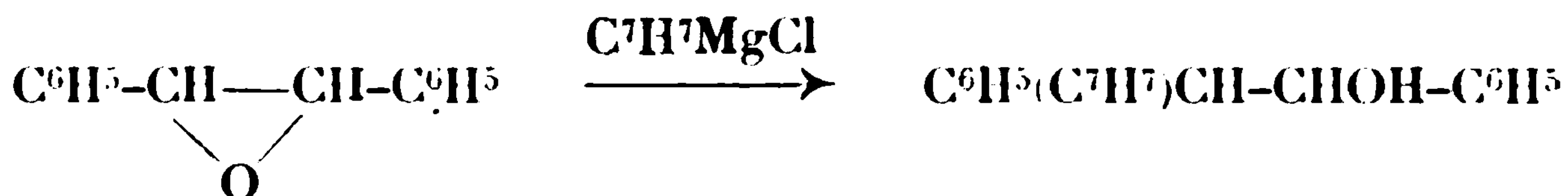
L'action des dérivés organo-magnésiens sur les oxydes d'éthylène s'effectue d'après deux mécanismes distincts suivant le degré de symétrie des substitutions fixées sur ces oxydes. La nature du dérivé organo-magnésien semble également intervenir dans ces réactions car un même oxyde rigoureusement symétrique tel que l'oxyde de cyclohexène forme avec CH^3MgI ou C^6H^5MgBr une réaction suivant le type I ci-après (Godchot et Bedos) tandis qu'avec le chlorure de magnésium-cyclohexyle la réaction a lieu suivant le type II (Vavon et Mitchovitch) :

1° *Oxydes symétriques ou oxydes dissymétriques dont le caractère dissymétrique est peu prononcé.*

Ces oxydes ne subissent la rupture d'une des liaisons oxydiques qu'après addition du dérivé magnésien sur l'oxygène.

(*a*) *Oxydes symétriques* :



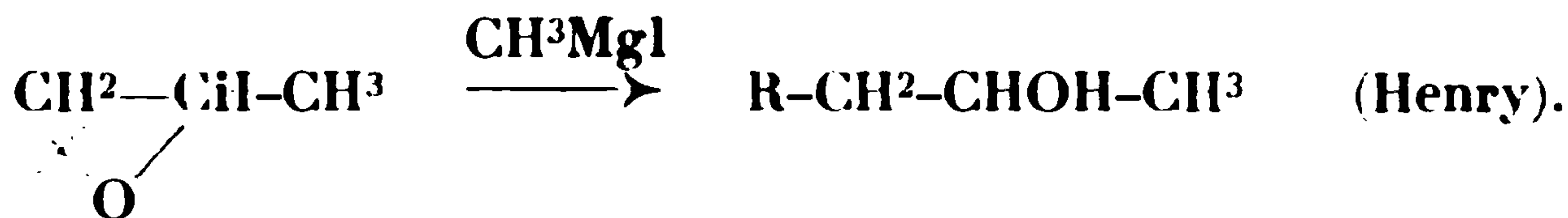


b) *Oxydes dissymétriques dont le caractère dissymétrique est peu prononcé.*

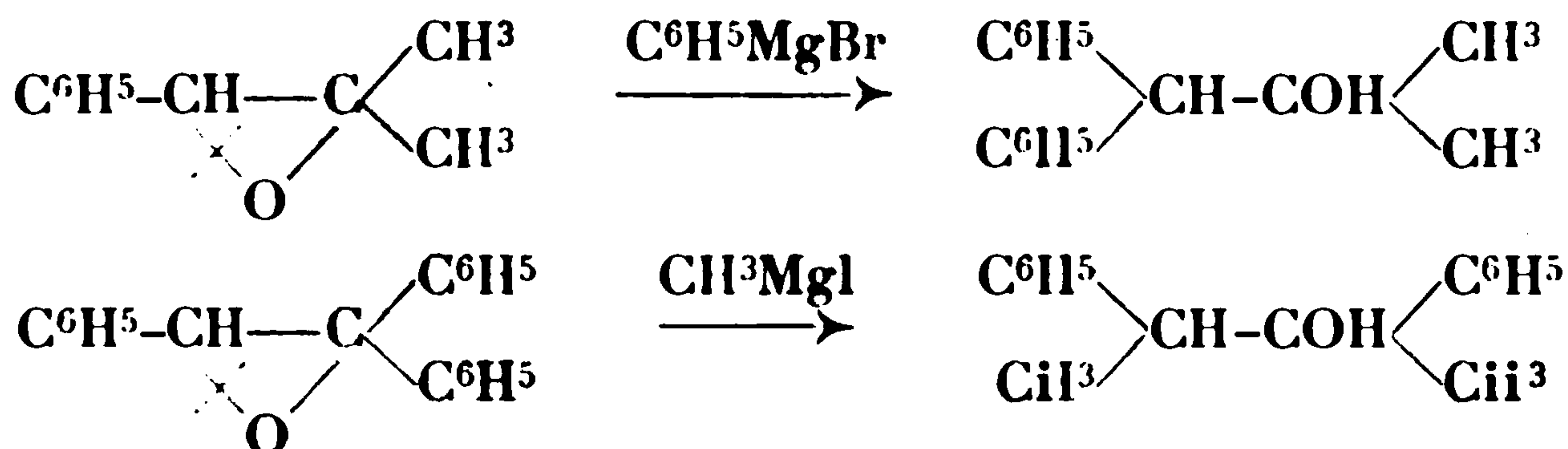
Ces oxydes comprennent des dérivés mono- et trisubstitués dans lesquels les radicaux ou éléments substituants ne présentent pas de grands écarts dans leurs capacités affinitaires.

Après addition du dérivé magnésien sur ces oxydes, la rupture a généralement lieu sur la liaison de l'oxygène pontal avec le carbone supportant les radicaux à plus faible capacité affinitaire.

(*a*) ***Oxydes monosubstitués*** :



(*b*) ***Oxydes trisubstitués*** :



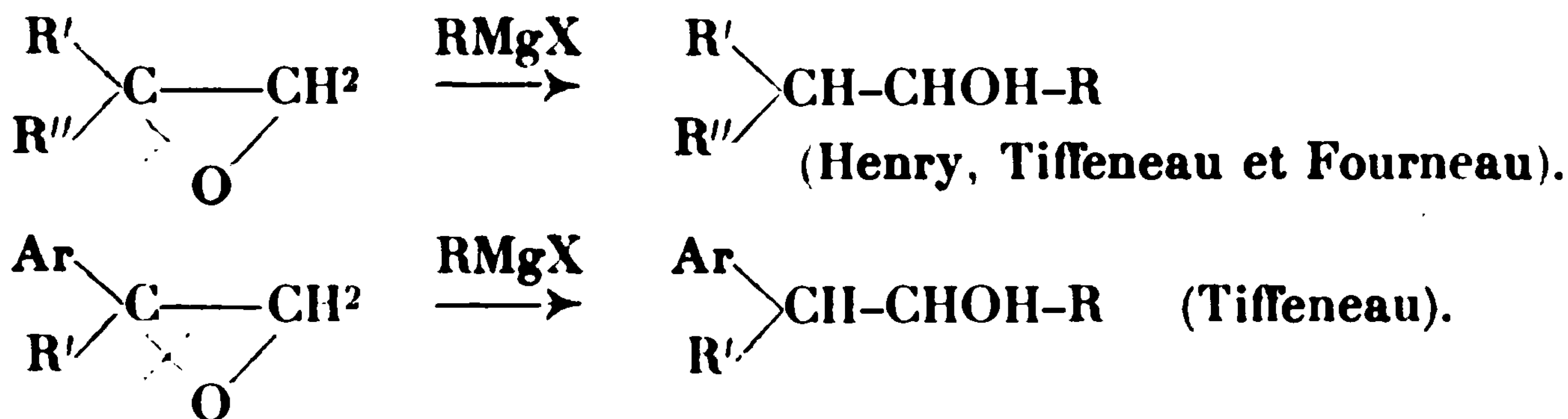
2° *Oxydes dissymétriques dont le caractère dissymétrique est très prononcé.*

Sous l'influence du dérivé organo-magnésien, ces oxydes semblent subir tout d'abord une isomérisation en aldéhydes ou en cétones par rupture de l'une des liaisons de l'oxygène oxydique, celle avec le carbone substitué par un radical à forte capacité affinitaire; après quoi le dérivé organo-magnésien réagit sur ces fonctions suivant le mécanisme bien connu.

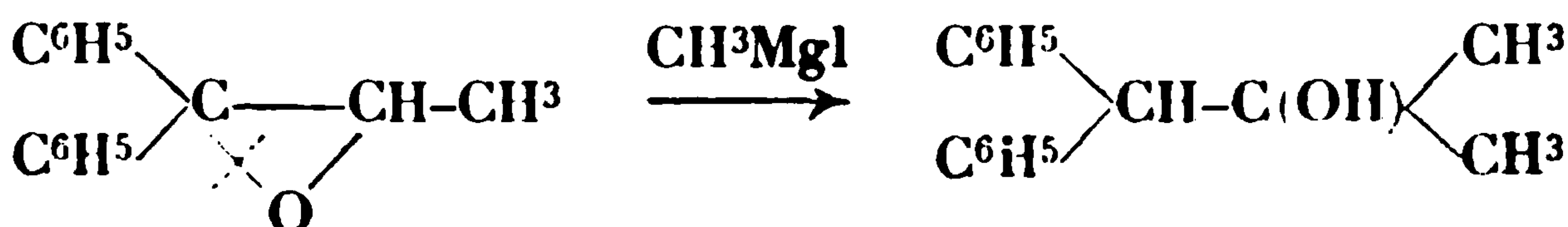
(*a*) ***Oxydes monosubstitués*** :



(*b*) ***Oxydes disubstitués*** :

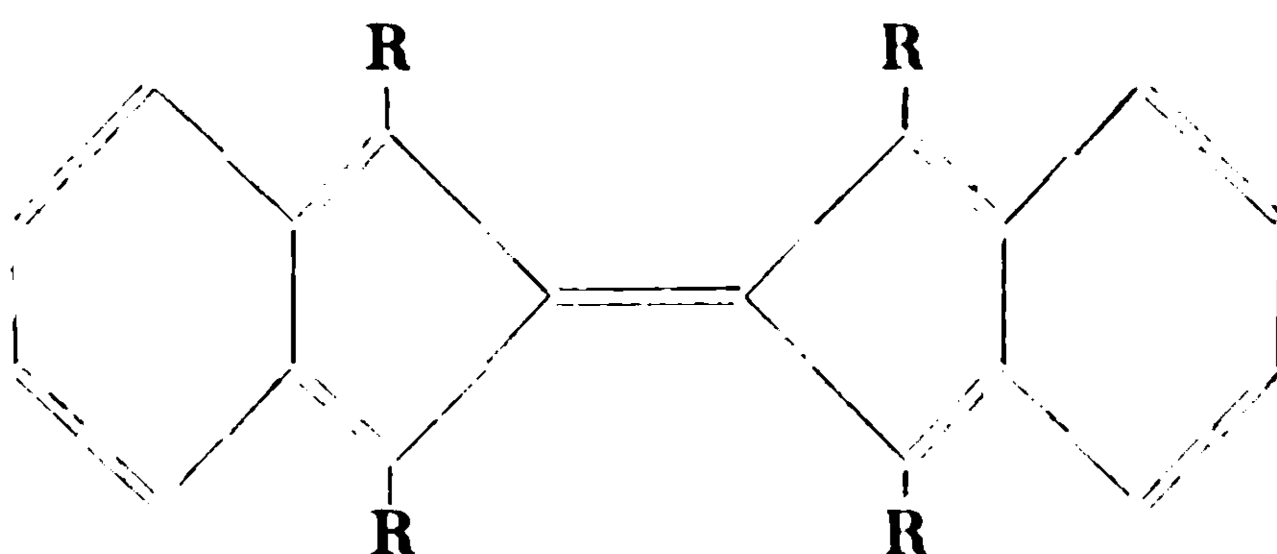


(*c*) ***Oxydes trisubstitués*** :



Le mécanisme de formation des rubrènes.

M. A. Willemart expose les résultats auxquels il est parvenu en étudiant les conditions de formation des rubrènes. Outre la description de corps nouveaux dont 2 nouveaux rubrènes : le diméthylrubrène et le dibenzorubrène, cette étude a abouti à uue conception d'un mécanisme nouveau qui fait des rubrènes des dibenzo-bifulvènes d'un type nouveau :



Sur quelques composés du cérium tétravalent.

M. Léon Lortie a étudié l'action des carbonates et des bicarbonates alcalins sur les sels cériques. Ceux-ci sont précipités à l'état d'hydroxycarbonate cérique : $CeCO^3(OH)^2$ qui se redissout dans l'excès de réactif pour donner un sel complexe. Le céricarbonate de sodium cristallise bien. Sa formule est $[Ce(CO^3)^5]Na^6$, $12H^2O$. Le sel de potassium plus soluble est difficile à obtenir à l'état pur; celui de lithium de même, tandis que celui d'ammonium, très instable, s'hydrolyse instantanément.

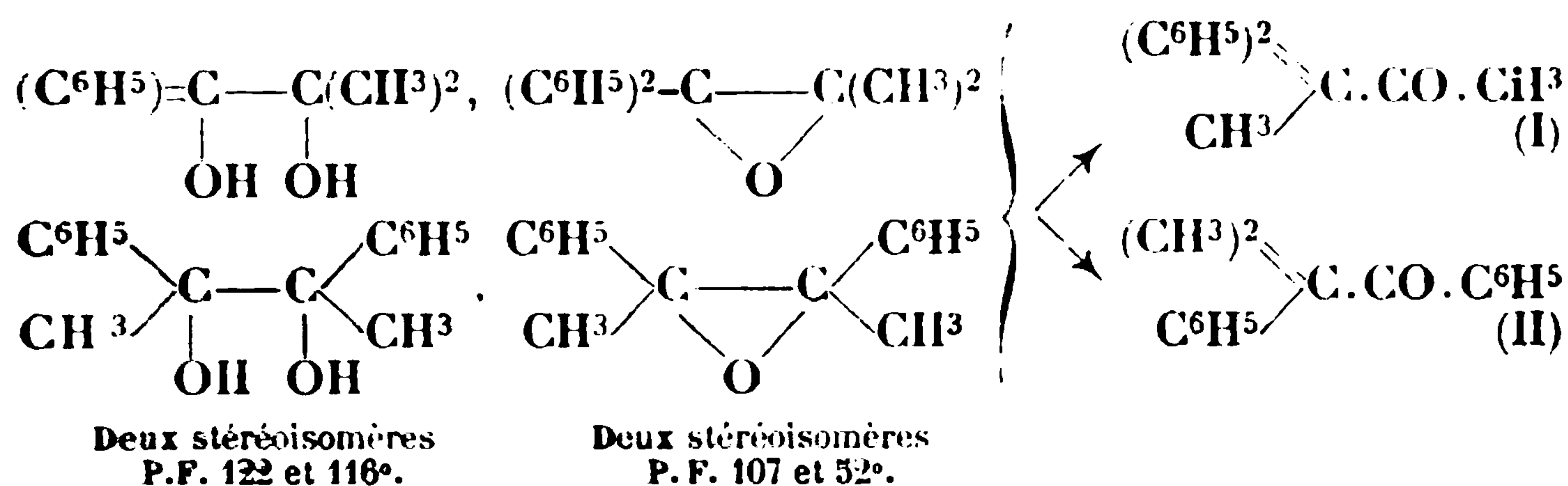
L'auteur étudie les propriétés du céricarbonate de sodium, sel facilement décomposé par l'eau, soluble dans les solutions de carbonates alcalins et dans l'eau additionnée de corps à fonction alcool primaire ou secondaire, ou phénolique. Le cérium est dissimulé à la plupart de ses réactifs. En solution glycérique le métal est complètement masqué.

Le céricarbonate de sodium est isomorphe avec le thoricarbonate de sodium, $[Th(CO^3)^5]Na^6$, $12H^2O$ préparé par Clève en 1874. On peut les faire syncristalliser.

Isomérisation de quelques oxydes d'éthylène.

Mme Ramart et M. F. Salmon-Legagneur exposent les recherches qu'ils ont faites sur l'isomérisation d'oxydes d'éthylène et la déshydratation de glycols. Dans des travaux antérieurs Mme Ramart, soit seule, soit en collaboration, a établi que la connaissance des spectres d'absorption dans l'ultra-violet permet généralement de prévoir les transpositions intramoléculaires quand elles sont déterminées par la chaleur.

L'étude des auteurs a porté sur les composés suivants :



On voit, d'après ces formules, que par isomérisation des oxydes d'éthylènes ou par déshydratation des glycols, on peut avoir l'une ou l'autre des cétones isomères : l'α.α-diphénylbutanone (cétone I), ou la diméthylphénylacétophénone (cétone II).

Les coefficients d'absorption de chacun de ces composés ont été mesurés.

Les courbes d'absorption des cétones sont situées plus près du visible que celles des oxydes isomères ainsi que cela était à prévoir. La courbe d'absorption de la cétone II est située plus près du visible que celle de la cétone I.

Chacun des glycols et des oxydes ont été soumis à l'action de la chaleur en présence d'agglomérés de terre d'infusoires. Les conclusions que les auteurs ont cru pouvoir tirer de cette étude, dont le détail paraîtra prochainement dans un mémoire, sont les suivantes :

1° Si plusieurs isomères A_1, A_2, A_3, sont soumis à une température croissante, et qu'il se fasse par transposition des corps B_1, B_2, B_3, ces corps apparaissent dans un ordre tel que la branche ascendante de leurs courbes d'absorption dans l'ultra-violet se déplace vers le visible. (Il faut néanmoins qu'il n'y ait pas de rupture de la molécule entraînant l'élimination de radicaux carbonés);

2° La formation des composés B_1, B_2, B_3, dépendra moins de la structure des molécules A que de la température à laquelle s'effectue la transformation.

C'est ainsi que chaque glycol et chaque oxyde d'éthylène chauffés à la même température ont tous donné le même produit.

Si on détermine des transpositions en faisant agir sur ces mêmes composés des réactifs pouvant donner avec eux des combinaisons, les résultats sont différents. Traités par de l'anhydride acétique contenant des traces de SO^4H^2, les résultats ont été très nets : le diphényl-1.2-butanediol-1.2 et l'oxyde d'éthylène qui lui correspond ont été transformés intégralement en diphénylbutanone; le diphényl-1.1-méthyl-2-propanediol-1.2 et l'oxyde correspondant ont donné seulement de la phényldiméthylacétophénone.

Société chimique de France. — Section de Lyon

SÉANCE DU 15 MARS 1929.

Présidence de M. FLORENCE, *président*.

MM. P. SISLEY et DAVID exposent les résultats de leurs recherches sur le dosage de l'azote par le procédé Kjeldhal appliqué à l'analyse des dérivés nitrés, nitrosés, azoxyques et azoïques et passent en revue les diverses modifications apportées à la méthode de Kjeldahl.

Ils montrent que les causes principales des pertes en azote sont dues, d'une part à la volatilisation de certains dérivés nitrés avant leur attaque par SO^4H^2, d'autre part à une perte d'azote à l'état gazeux provenant de la décomposition des azoïques en composés diazoïques se décomposant à leur tour sous l'influence de la chaleur.

L'étude très complète qu'ils ont faite des divers procédés préconisés les a conduit à une méthode très simple et très rapide qui consiste à réduire la substance par l'hydrosulfite de soude en liqueur hydroalcoolique et à l'attaquer par SO^4H^2, SO^4K^2, SO^4Cu, méthode déjà préconisée par Sisley pour le dosage de l'azote dans les soies chargées.

Cette méthode donne des résultats très exacts avec tous les dérivés nitrés, nitrosés, azoxyques et azoïques. Elle ne convient pas à l'analyse des pyrazolones.

Un mémoire complet paraîtra au *Bulletin*.

M. CHAMBON expose la synthèse de l'acide tropique C^6H^5-CH(CH^2OH)-COOH qu'il a réalisée non plus à partir de l'acide atropique, mais par l'intermédiaire des organo-zinciques, selon Biaise et Marcilly, en fixant l'aldéhyde formique sur l'éther bromophénylacétique en présence de zinc dans le benzène : opération assez aisée qui lui donne de bons rendements. Il prouve que les réactions colorées des tropéines naturelles utilisées en toxicologie s'adressent non au noyau tropanique spécifique, mais à l'acide tropique qui, pour certaines, doit être en liaison éther.

Un mémoire détaillé paraîtra au *Bulletin*.

M. DŒUVRE examine l'interprétation faite par Savard (Paris, séance du 22 février 1929) au sujet des courbes d'absorption ultraviolette de divers alcools terpéniques non saturés, en particulier du citronnellol et du rhodinol :

1° La comparaison du groupe linalol-géraniol avec le groupe citronnellol-rhodinol n'est pas judicieuse et donne lieu aux objections ci-après :

a) Dans le 1er groupe l'un des alcools est tertiaire tandis que l'autre est primaire ;

b) Les deux premiers alcools sont constitués surtout par des corps à forme β (isopropylidénique) et les deux derniers comprennent l'un principalement l'isomère β et l'autre une forte proportion de forme α (méthylénique);

c) Les alcools du 1er groupe possèdent deux doubles liaisons et ceux du 2e groupe une seule double liaison;

2° La règle générale de V. Henri — dans une molécule possédant 2 groupements fonctionnels, une des bandes d'absorption ultraviolette est d'autant plus repoussée vers le rouge que les 2 groupements fonctionnels sont plus voisins — ne s'applique pas au groupe linalol-géraniol, puisque ce dernier alcool donne la bande la plus repoussée vers le rouge, bien qu'il comprenne, dans la formule linéaire, un groupement OH plus éloigné de l'une de ses doubles liaisons que dans le cas du linalol. Cette règle n'est vérifiée qu'en représentant les premiers alcools par des formules à lignes brisées, mais alors il est facile d'écrire le citronnellol et le rhodinol de façon à amener la double liaison du rhodinol plus près du groupement OH que dans le cas du citronnellol, ce n'est qu'une question de représentation graphique. Pour ce qui concerne ces deux alcools primaires il n'est pas possible, à l'heure actuelle, d'affirmer quel est celui possédant le groupement OH le plus rapproché de la fonction éthylénique;

3° Le *l*-rhodinol de Barbier est obtenu à partir d'un mélange de géraniol et de citronnellol, par traitement au moyen de C^6H^5COCl, et par suite doit contenir des traces de géraniol, corps à groupements fonctionnels conjugués repoussant vers le rouge une des bandes d'absorption.

En définitive, l'imprécision relative à la connaissance des distances des groupements fonctionnels dans les molécules du citronnellol e du rhodinol entraîne, pour l'application de la règle de V. Henri, une incertitude telle que l'examen des courbes d'absorption ultraviolette de ces deux alcools ne permet pas actuellement de confirmer ou d'infirmer les formules de constitution données par l'auteur à la suite de recherches expérimentales au moyen de l'ozone.

SÉANCE DU 19 AVRIL 1929.

Présidence de M. A. MOREL

M. V. CERCHEZ en poursuivant ses recherches sur les acides glycylglycine-carboniques a étudié l'isomérie signalée par Emil Fischer au sujet du carbéthoxyldiglycylglycine-ester. Contrairement au carbéthoxylglycylglycine-ester qui par saponification subit une transformation conduisant à l'acide carbamidodiacétique, le même traitement saponifie normalement le carbéthoxydiglycylglycine-ester pour donner l'acide diglycylglycine-carbonique correspondant, lequel représente par conséquent le premier terme de cette série de corps.

Si la reéthérification de cet éther fournit un diéther fondant 10°

plus bas que l'éther ayant servi à préparer l'acide, ce résultat est probablement dû à une énolisation qui se produirait dans la molécule ou bien tout simplement parce que ayant toujours affaire à des quantités très petites de matière on n'a jamais pu arriver à séparer l'éther à un degré suffisant de pureté.

Ce point reste à élucider. En tout cas, contrairement à ce qu'avait pensé Emii Fischer, il n'existe aucun rapport entre la transformation que subit la carbéthoxylglycylglycine-ester et la simple saponification que subit la carbéthoxyldiglycylglycine-ester sous l'action de la soude.

MM. Grignard et T. Iliesco poursuivant leurs recherches sur les aldols obtiennent les résultats suivants :

1° L'isobutanal condensé avec la formaldéhyde en quantités équimoléculaires, en solution éthérée à — 18°, au moyen de la potasse en pastilles, donne l'aldol mixte monomère (diméthyl-2.2-propanol-3-al-1), le diisobutanal et la superposition de l'aldolisation à la réaction de Cannizzaro-Tischensko, c'est-à-dire l'isobutyrate du triméthyl-2.2.4-pentanediol. L'aldol obtenu avec un rendement de 22 0/0 est un liquide visqueux, $Eb_{15} = 69°$, $d_{15} = 0,976$, $n_D^{15} = 1,43744$. En opérant à la température ordinaire on obtient : *a*) l'aldol mixte dimère $(C^5H^{10}O^2)^2$, rendement 52 0/0, $Eb_{13} = 81\text{-}83°$, $Eb_{765} = 173\text{-}175°$, F. 89°; *b*) le diméthyl-2.2-propanediol-1.2, $Eb_{14} = 97°$: *c*) l'isobutyrate du triméthyl-2.2.4-pentanediol.

2° En condensant 3 mol. d'éthanal et 1 mol. d'isobutanal, en solution éthérée avec KOH à 15 0/0 à — 15°, on obtient l'aldol, diméthyl-2.2-butanol-3-al-1, rend^t 48 0/0, $d_{20} = 0,971$, $n_D^{20} = 1,44834$. Celui-ci déshydraté, en solution éthérée par KOH à 50 0/0 à 30°, donne l'aldéhyde éthylénique, diméthyl-2.2-butène-3.4-al-1, $Eb_{764} = 129\text{-}130°$, $d_{19,5} = 0,862$, $n_D^{19.5} = 1,42601$, rend^t 37 0/0.

3° En condensant le propanai avec l'isobutanal, en solution éthérée à — 20° par KOH à 15 0/0, on obtient l'aldol, diméthyl-2.4-pentanol-3-al-1, rend^t 75 0/0, liquide visqueux $Eb_{14} = 90\text{-}91$, $d_{20} = 0,947$, $n_D^{20} = 1,45207$. L'aldéhyde éthylénique correspondant, diméthyl-2.4-pentène-2.3-al-1, s'obtient en petite quantité par distillation de l'aldol sous pression réduite ou par déshydratation du même corps, au moyen de la potasse à 50 0/0 entre 28 et 30°, liquide jaune $Eb_{766} = 146\text{-}148°$.

MM. Grignard et Dœuvre ont préparé le *l*-citronnellal et le *l*-rhodinal à partir des alcools correspondants par déshydrogénation catalytique, au moyen du cuivre, à 220° sous 10 mm.

Le mélange primitif de géraniol et de *l*-citronnellol (échantillon gracieusement offert par la maison L. Givaudan de Paris), obtenu à partir de l'essence de géranium, contenait environ 44 0/0 du premier alcool et 56 0/0 du second. Ce mélange, comprenant 86 0/0 de forme β (isopropylidénique) déterminée par ozonisatiou, a permis d'obtenir le *l*-citronneliai, $Eb_{10} = 85\text{-}87°$, $d_4^{18} = 0,856$, $n_D^{18} = 1,1499$, $\alpha_{16}^D = -4°25'$ (1 dm.), forme α 20 0/0, forme β 85 0/0; semicarbazone F. 80°.

Le produit primitif, traité par C^6H^5COCl d'après Barbier et Bouveault, a conduit au *l*-rhodinol, $\alpha^{D}_{17} = -1°18'$ (1 dm.), comprenant 42 0/0 forme α et 53 0/0 forme β.

Cet alcool, soumis à la déshydrogénation, a donné le *l*-rhodinal, $Eb_{12} = 89\text{-}90°$, $d^{17}_{4} = 0,856$, $n^{17}_{D} = 1,4481$, $\alpha^{D}_{17} = -1°48'$ (1 dm.), forme α 38 0/0, forme β 62 0/0.

Cet aldéhyde a fourni deux semicarbazones : *a*) F. 75°, douée d'activité optique et comprenant 64 0/0 forme β ; *b*) F. 64-65°, inactive et constituée par 62 0/0 forme β.

MM. Grignard et Vélon, continuant l'étude de l'hydrogénation sous pression réduite, emploient l'appareil décrit par MM. Grignard et Escourrou. La seule modification apportée est l'application de l'appareil à l'hydrogénation des corps cristallisés, en remplaçant les deux ampoules verticales d'introduction et de condensation du liquide par deux ballons bouchés, permettant de chasser et de récupérer les corps par simple distillation.

Les auteurs en hydrogénant l'aldéhyde cinnamique ont fait les observations suivantes :

1° Sur ponce nickelée le meilleur résultat est obtenu à 150° sous 20 mm. : on recueille un liquide contenant 65 0/0 d'aldéhyde saturé, 7 0/0 de styrolène et 28 0/0 d'un mélange d'aldéhyde non hydrogéné et d'alcool saturé, la perte est de 30 0/0 ;

2° Sur charbon actif seul, à 300° sous 200 mm., on obtient 10 0/0 de terphényle $C^6H^5\text{-}C^6H^4\text{-}C^6H^5$ par hydrogénation et condensation de deux molécules d'aldéhyde cinnamique ;

3° Sur charbon actif nickelé à 30 0/0 et réduit à 250°, on obtient 30 0/0 d'alcool phénylpropylique.

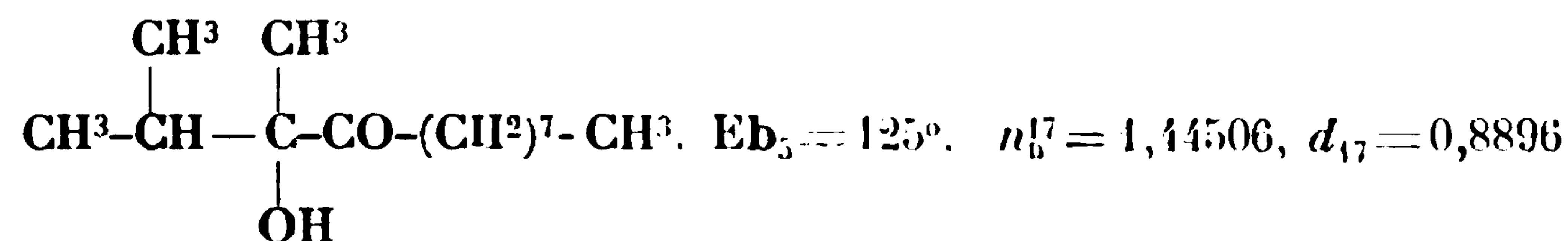
MM. Grignard et Delarue, poursuivant l'étude des énols, ont fait agir différents magnésiens sur l'undécanedione-2.3 et ont obtenu les résultats suivants :

1° C^2H^5MgBr énolise partiellement l'un des deux CO (42 0/0), il y a donc formation partielle d'énol-alcool tertiaire et de glycolbitertiaire ;

2° Iso.C^3H^7MgBr énolise totalement l'un des deux CO, avec formation d'un énol-alcool tertiaire ;

3° Tert.C^4H^9MgCl ne donne pas d'alcool tertiaire ; il y a en même temps énolisation et réduction des CO : énolisation totale d'un CO et énolisation et réduction partielles du second.

Par l'action de 2 mol. de iso.C^3H^7MgBr sur 1 mol. de dicétone il se produit le cétoalcool tertiaire $C^{14}H^{28}O^2$:



Par l'action de 1 mol. de iso.C^3H^7MgBr sur 1 mol. de dicétone, il y a formation du cétoénol, l'hydrolyse restitue la dicétone initiale.

Les éthers sels d'énol ne sont pas assez stables pour être isolés à l'état pur, mais leur hydrolyse par ébullition avec l'acide oxalique à 5 0/0 a permis d'isoler de petites quantités de mélange de dicétone et de monoénol titrant jusqu'à 45,5 0/0 de monoénol, évoluant avec le temps.

Les auteurs poursuivent des recherches analogues sur l'isophorone, l'acétonylacétone et l'acétylacétone.

Société chimique de France. — Section de Montpellier

SÉANCE DU 21 MARS 1929.

Présidence de M. DURAND, *vice-président.*

M. GODCHOT et M[lle] CAUQUIL indiquent que par action de CH^3I sur la cycloheptanone, sodée à l'aide de l'amidure de sodium, on peut obtenir la méthylation de cette cétone. Parmi les produits de la réaction, ils ont isolé : 1° L'$\alpha.\alpha$-diméthylcycloheptanone (semicarbazone, P. F. 174-175°; oxime, P. F. 83°; carbanilidoxime, P. F. 93-94°) bouillant à 191-192° (cor.) et identique à celle obtenue par M. Tarbouriech (*C. R.*, t. **156** p. 75, 1913) dans la déshydration de l'isopropylcyclohexylpinacone; 2° l'α-méthylcycloheptanone (semicarbazone. P. F. 117-118°, oxime liquide bouillant à 126° sous 16 mm. — carbanilidoxime, P. F. 96-97°) bouillant à 185-186° (cor.). Oxydée par une solution de permanganate de potassium, cette dernière cétone fournit l'acide ε-acétyl-caproïque, $CH^3.CO.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.CO^2H$ (Eb. 186-187° sous 20 mm., P. F. 29-30°. Semicarbazone, P. F. 113-114°), ce qui vérifie sa constitution.

Si on opère avec une molécule de cycloheptanone sodée et une molécule de CH^3I (en petit excès), la proportion d'$\alpha.\alpha$-diméthylcycloheptanone est faible par rapport à celle de l'α-méthylcycloheptanone obtenue; la séparation des deux cétones méthylées s'effectue bien par cristallisation répétée des semicarbozones correspondantes, celle de l'$\alpha.\alpha$-diméthylée étant moins soluble.

Une cause d'erreur dans certaines méthodes de dosage de la réserve alcaline (CO^2 + *bicarbonate*) *du plasma sanguin* (Note préliminaire).

M. P. CRISTOL, adaptant la technique de Lescœur et M[lle] Maujean (extraction du CO^2 en circuit fermé, absorption par la baryte 0,02n et dosage acidimétrique) au dosage de la réserve alcaline du plasma sanguin, a obtenu des résultats identiques à ceux donnés par l'appareil gazométrique de D. D. Van Slyke chez les sujets normaux. Au contraire la réserve alcaline des *plasmas de diabétiques acétonuriques* mesurée par la technique Lescœur est toujours

supérieure à celle donnée par la méthode américaine. Cela tient à ce que dans la technique de Lescœur le contact est prolongé du plasma et d'un acide fort (acide chlorhydrique au tiers). Dans ce cas l'acide acétylacétique est décarboxylé et son CO^2 ainsi extrait s'ajoute au CO^2 des bicarbonates.

MM. Eugène Derrien et Charles Benoit communiquent *quelques faits nouveaux pour l'histoire naturelle des porphyrines cuprifères.*

Cette histoire ne comprenait jusqu'ici que :

1° L'étude d'un pigment rouge (touracine) retiré des plumes de certains oiseaux africains (touracos), reconnu comme porphyrine cuprifère (Church 1869, 1892) et rapprochée d'une façon plus précise de la Cu-uro-porphyrine (Hans Fischer, 1923);

2° L'extraction à l'état de complexe cuivrique de porphyrines de différents organes d'un sujet mort en état de porphyrie congénitale (Hans Fischer, 1925).

MM. Derrien et Benoît (*Bulletin Société chimique*, 1928, t. **43**, p. 522) étudiant les urines d'une femme morte en état de porphyrie aiguë avaient signalé (à côté de coproporphyrine, d'uroporphyrine et d'uroporphyrine zincique) des traces d'une substance rappelant l' « l'hémochromogène sans fer » de Saillet.

Saillet (1896) obtenait son « hémochrogène sans fer » artificiellement, en chauffant longuement (en remplaçant l'eau évaporée) et en milieu légèrement ammoniacal une solution de coproporphyrine retirée d'urines.

MM. Derrien et Benoît montrent qu'on ne réussit l'expérience de Saillet qu'avec de l'eau distillée contenant des traces de cuivre. L' « hémochromogène sans fer » de Saillet n'est que de la Cu-coproporphyrine (mêmes propriétés : insolubilité dans HCl 2*n*, absence de fluorescence rouge même en lumière para-ultraviolette, mêmes spectres d'absorption).

La substance précipitée de l'urine porphyrique étudiée (par légère acidification acétique) et débarrassée des porphyrines fluorescentes par HCl 2*n* paraît bien n'être pas due à un artefact et préexister dans l'urine. L'étude des solubilités et des absorptions spectrales y révèle un mélange de Cu-coproporphyrine et de Cu-uroporphyrine.

MM. Derrien et Benoît ont pu aussi extraire de calculs salivaires d'âne, de cheval et d'homme, à côté de traces de protoporphyrine et de coproporphyrine, de la Cu-coproporphyrine.

M. Derrien avait montré la présence de porphyrines chez les oiseaux de nuit (*Bulletin Société chimique biologique*, 1926, p. 218), Poursuivant ces recherches, MM. Derrien et Benoît ont pu extraire jusqu'ici de la protoporphyrine et de la coproporphyrine des plumes de tous les oiseaux strigiformes qu'ils se sont procurés (chevêche-effraye, ducs, hulotte, hiboux). Ils ont pu reconnaître la présence d'uroporphyrine dans les os d'*Asio flammeus* Pont. Mais ils n'ont pu extraire, en plus, des traces de porphyrines cuprifères que des plumes d'*Asio flammeus* Pont et d'*Athene noctua* Scop.

Le métabolisme porphyrinogène des oiseaux de nuit ou des touracos semble créer un état de photo-sensibilité qui doit contraindre

ces animaux à la vie nocturne si la fluorescence des porphyrines n'est pas éteinte par combinaison avec un métal extincteur tel que le cuivre comme chez les touracos. On trouverait chez certains strigiformes l'amorce de ce processus.

MM. Eugène DERRIEN et Paul CRISTOL ont étudié *la teneur en zinc des plumes d'oiseaux et des piquants de hérisson.*

Ils confirment les vues de Delezenne concernant la richesse en zinc des phanères qui en seraient des voies d'élimination. Ils n'ont pas trouvé de différence entre la teneur en zinc de plumes d'oiseaux de nuit et celle d'oiseaux de jour ;

Zn 0/00 Duvet de Hibou (*Asio otus* L) 0,176; rémiges d'*Athene noctua* Scop 0,290 ; Duvet d'*Athene noctua* Scop. 0,259 ; duvet de buse (*Circaetus gallicus*) 0,301 : duvet de geai (*Garrulus glandaris*) 0,547.

Delezenne avait trouvé pour les plumes de canard 0,137.

Les piquants de hérisson ont donné une teneur de Zn 0/00 de 0,445 alors que Delezenne avait trouvé pour les cheveux d'homme 0,240 et pour les poils de cheval 0,283.

Société chimique de France. — Section de Nancy.

SECTION DE NANCY. — SÉANCE DU 27 AVRIL 1929.

Présidence de M. BOURION, *vice-président.*

M. ROSSET-GARESSUS indique que $(PNCl^2)^3$ réagit facilement, à la température ordinaire, sur l'alcool méthylique anhydre. Du chlorure de méthyle se dégage, la liqueur devient acide et une masse cristalline blanchâtre se dépose. Insoluble dans la plupart des solvants organiques habituels, sa grande solubilité dans l'eau permet sa purification, par cristallisation successives, pour donner de fines aiguilles p. f. 208°.

La détermination du poids moléculaire, le dosage des éléments constituants, celui des groupes méthoxyles et la mesure de l'acidité par volumétrie (au méthylorange, au tournesol et à la phénolphtaléine) et la mesure des P_H (1) indiquent un composé trimère, phosphoazoté, exempt de Cl, à 3 groupes méthoxyles et trois acidités différentes, identiques à celles de l'acide ortho-phosphorique.

Les sels de Na, K sont solubles dans l'eau, ceux de Ca, Ba insolubles.

La labilité des atomes de Cl de $(PNCl^2)^3$ est donc, dans cette

(1) M. le Professeur Travers et M. Malaprade voudront bien agréer toute notre gratitude pour la mesure des P_H.

réaction, toute différente de celle déjà signalée par différents auteurs et, en particulier, par MM. Courtot et Rosset sur le bromure de phénylmagnésium (*Bull. Soc. chim.*, 25.2.1925) qui donne entre autres produits $[PN(C^6H^5)^2]^3$. Cette différence de labiiité des Cl est-elle une confirmation de la formule attribuée à $(PNCl^2)^3$ par Stokes, envisageant une double liaison entre l'atome de P et celui de N à l'encontre de la formule à simple liaison de Wichelhaus.

```
          Cl²
          ||
          P                                P — Cl²
        //  \      (Stokes)                |                (Wichelhaus)
       N     N                             N
       ||    |                            / \
Cl² = P      P = Cl²          Cl² = P — N ——— N — P = Cl²
        \   //
          N
```

et permet-elle d'attribuer au nouveau dérivé de $(PNCl^2)^3$, la formule :

```
         HO     OCH³
           \   /
             P
           /   \\
          N     N
   OH \  ||     |  / OH
        P       P
CH³O /    \   //   \ OCH³
            N
```

D'autres résultats permettront, sans doute, d'élucider la question et, peut-être, d'envisager une formule à triple liaison entre le P et le N qui serait alors pentavalent :

```
               P = Cl²
               |||
               N
              / \
Cl² = P ≡ N ——— N ≡ P = Cl²
```

M. Guidon expose, au nom de M. Vavon et au sien, des recherches faites sur le butyibenzène et ses dérivés. Le butylbenzène est préparé par la suite de réactions : $C^3H^7MgBr + C^6H^5CHO \rightarrow C^6H^5CHOH\text{-}C^3H^7 \rightarrow C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^3 \rightarrow C^6H^5\text{-}CH^2CH^2CH^2\text{-}CH^3$.

Le butylbenzène est nitré avec le mélange acide nitrique, anhydride acétique; les dérivés nitrés *o*- et *p*- sont séparés par distillation fractionnée, hydrogénés en amines par le noir de platine; après purification par le dérivé acétylé, celles-ci sont transformées en phénols par diazotation :

o-Butylphénol.	**$Eb_9 = 100\text{-}111°$;**	*p*-Nitrobenzoate.	F. 39° ;	Dinitrobenzoate.	F. 82°
p- — .	$Eb_9 = 120\text{-}122°$;	— .	F. 73-75° ;	— .	F. 90-91°

Les coefficients d'extractibilité de ces 2 phénols sont respectivement de 80 et 29 (ces données ont été publiées en juillet 1928, *Annales des Combustibles liquides*, p. 457; depuis les auteurs ont eu connaissance d'un travail de Reid et Mullin publié en juin 1928, *Am. chem. Soc.*, p. 1763 où se trouvent décrits ces 2 phénols).

L'o-butylcyclohexanone a été préparée : 1° par hydrogénation au noir de platine du butylphénol et oxydation chromique de l'alcool formé; 2° par condensation du butanal et de la cyclohexanone, déshydratation du cétol et hydrogénation de la cétone éthylénique au noir de platine. Ces 2 préparations ont conduit à la même cétone $Eb_{10} = 90\text{-}91$. Semicarbazone F. 144-145°, semicarbazide F. 97-98°.

Un essai de préparation par la méthode de Bouveault et Chérau (chlorocyclohexanone + C^4H^9MgBr) a donné une cétone non homogène qui, par action fractionnée du chlorhydrate de semicarbazide, a donné d'abord la semicarbazone F. 144-145° puis autre semicarbazone F. 122-123°. Cette dernière correspond sans doute à la butylcyclopentylcétone (voir communication suivante). L'étude de cette question est poursuivie.

MM. Vavon et Mitchovitch indiquent les résultats de leurs recherches sur l'*o*-éthylcyclohexanone et les *o*-éthylcyclohexanols *cis* et *trans*.

L'o-éthylcyclohexanone a été préparée par les 3 procédés donnés ci-dessus pour l'*o*-butylcyclohexanone.

Dans les 3 cas on a obtenu la même cétone Eb. = 178-179°. Oxime F. 60°, semicarbazone F. 161°, semicarbazide F. 149°. Dans le 3e procédé il se forme en plus une quantité importante de méthylcyclopentylcétone (Eb. = 174-175°, semicarbazone F. 134°, semicarbazide F. 139-140°) qui a été identifiée comme telle par hydrogénation en alcool, identique au méthylcyclopentylcarbinol obtenu par action du propanol sur le magnésien du bromure de cyclopentyle (phényluréthane F. 56-57°, dinitrobenzoate F. 88-89°, phtalate acide F. 91-92°).

Dans cette réaction il y a donc rupture du cycle en C^6 et régression au cycle en C^5.

L'hydrogénation de l'o-éthylcyclohexanone conduit à l'éthylcyclohexanol *trans* quand on emploie le sodium et l'alcool, à l'éthylcyclohexanol *cis* quand on emploie Pt en milieu acétochlorhydrique.

	Eb_{12}	Dinitrobenzoate	Phényluréthane	Phtalate acide
Cis....	74°	F = 99°	101-102°	102-103°
Trans .	79	F = 105	82-83	97

L'éthérification par l'acide acétique de l'alcool *trans* est plus rapide que celle de l'alcool *cis* surtout si l'on opère en présence de SO^4H^2 comme catalyseur.

La saponification du phtalate acide *trans* est plus rapide que celle du *cis* ($K_{trans} = 0{,}33$, $K_{cis} = 0{,}094$ à 39° dans l'alcool à 75 0/0).

MM. VAVON et PAIRA exposent ce qui suit : l'o-méthyl-*p*-éthyl et le *p*-méthyl-*o*-éthyi phénols, déjà connus, le *m*-méthyl-o-éthyl et le *m*-méthyl-*p*-éthyl phénols, non encore décrits, ont été préparés par transposition des acétates de crésyles sous l'influence du chlorure d'aluminium (réaction de Friess) puis réduction des phénols cétoniques formés par le zinc amalgamé :

	F	*p*-Nitro-benzoate	Dinitro-benzoate	Ac. aryl-oxyacétique
o-méthyl *p*-éthyl.	liq.	70-71°	137-138°	125-126°
p- — *o*- — .	liq.	95-96	136-137	132-133
m- — o- .	44-45°	88-89	115-116	94-95
m- — *p*- — .	26-27	116-117	128-129	131-132

Les coefficients d'extractibilité à l'éther sont respectivement de 65-74-66-43. L'*isomère n'ayant pas de radical en ortho a la plus petite extractibilité* conformément à la règle donnée par M. Zaharia et l'un de nous (*Bull.*, t. **43**, p. 431).

La connaissance des coefficients d'extractibilité permet de prévoir, dans une certaine mesure, la séparation de 2 phénols par extraction fractionnée à la soude à partir de la solution éthérée de leur mélange. Ceci a été vérifié par l'étude de 6 couples de phénols différents. Toutefois la facilité de séparation dépend de la concentration de la soude et varie également si l'on remplace l'éther par un autre solvant. Une application de ces résultats a été faite à l'étude d'un goudron primaire de la Sarre.

M. VAVON expose les résultats de mesures faites dans son laboratoire par M. HOSTOMSKY sur les pouvoirs rotatoires des benzoates o-substitués du bornéol droit obtenu par oxydation du magnésium du chlorhydrate de pinène d'Alep (voir Vavon et Peignier, *Bull.*, t. **39**, p. 924).

Ce bornéol avait comme pouvoir rotatoire $[\alpha]_{578} = +37°$ ($c = 0{,}05$ dans l'alcool). Les pouvoirs rotatoires moléculaires ($\lambda = 578$, $c = 0{,}05$ dans l'alcool) varient, en fonction du substituant, de la façon suivante :

NO^2	CO^2H	H	CH^3	Cl	OCH^3
+ 241	+ 191	+ 107	+ 101	+ 92	+ 73

Les pouvoirs rotatoires, étant ainsi rangés par ordre de grandeur, les radicaux se présentent dans l'ordre où les donne Holleman, d'après leur action orientante dans le noyau benzénique.

Ces résultats complètent ceux que Rule a obtenus dans le cas des benzoates o-substitués du menthol et du β-octanol (*Chem. Soc.*, t. **125**, p. 1125 et t. **133**, p. 178).

Société chimique de France (Strasbourg-Mulhouse)

SÉANCE DU MERCREDI 6 MARS 1929.

Présidence de M. J. LICHTENBERGER, *Vice-président.*

Sur une acétine et un diglycide cristallisés.

MM. BATTEGAY, H. BUSER et E. SCHLAGER donnent connaissance d'une note sur ce sujet, qui sera insérée très prochainement au *Bulletin*.

Contribution à l'étude des anthranols-anthrones. II.

MM. M. BATTEGAY et R. SPEITEL faisant suite à leur première communication sur le même sujet, poursuivent l'étude de l'action de l'hydrosulfite de soude sur l'α-chloroanthraquinone et confirment leurs résultats relatifs à la formation de la 4-chloro-9-anthrone, dont ils précisent le P. F. à 135-136° C, alors que la 1-chloro-9-anthrone fond à 118° C.

Cette 4-chloro-9-anthrone fait d'autre part l'objet de nouvelles investigations concernant l'oxydation au chlorure ferrique. Il est démontré d'une façon indubitable que ce réactif ne forme pas, comme l'affirment MM. E. de Barnett et M. A. Matthews, de la 1-1'-dichloro-dihydrobianthrone, et que ces auteurs anglais avaient effectué, sans doute inconsciemment, cette oxydation sur le mélange des deux α-chloroanthrones, mélange qu'ils avaient obtenu en réduisant l'α-chloroanthraquinone avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique.

Les deux isomères α-chloroanthrones sont facilement identifiables par le brome qui agit sur leur modification anthranolique en conduisant aux deux α-chloro-bromo-anthrones correspondantes : la 4-chloro-10-bromo-9-anthrone P. F. 125-126° C, et la 1-chloro-10-bromo-9-anthrone P. F. 155° C.

Les deux chloro-bromo-anthrones possèdent, à côté de propriétés communes, des propriétés nettement dissemblables qui permettent de les différencier aisément. Les auteurs mentionnent notamment que la 4-chloro-10-bromo-9-anthrone est douée d'une stabilité remarquable alors que l'isomère 1-chloro-10-bromo-9-anthrone s'altère facilement.

Un exposé plus détaillé fera l'objet d'une note qui paraîtra prochainement dans le *Bulletin*.

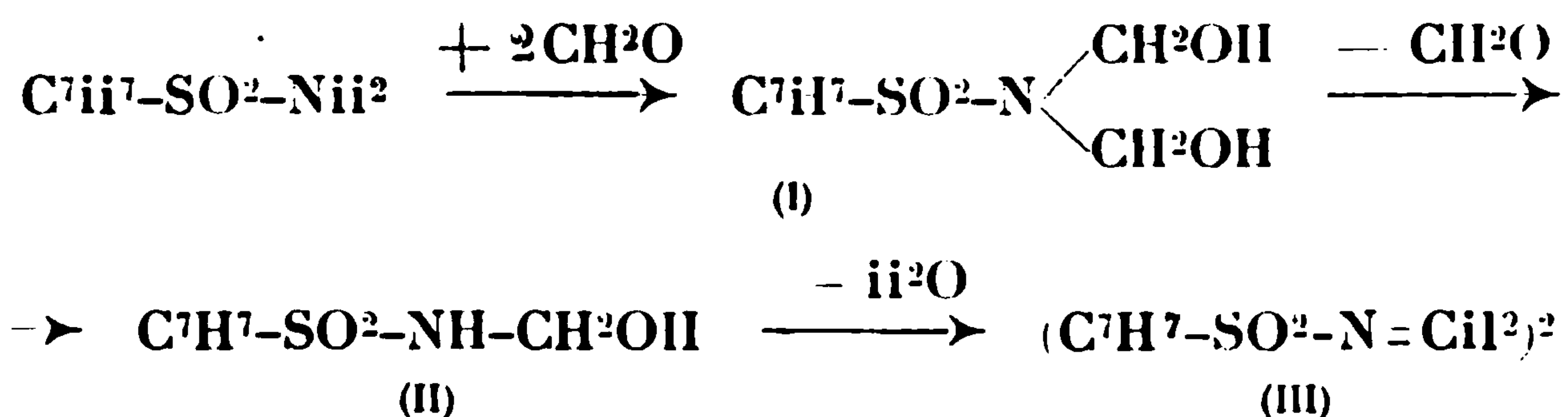
Présentation d'une jauge de Mc Leod.

M. E. BANDERET présente une jauge de Mc Leod qui évite tout robinet ou rodage du côté du vide à mesurer et sur le chemin parcouru par le mercure. Au moyen d'un robinet à trois voies, on place le réservoir sous la pression atmosphérique par l'intermé-

diaire d'un tube capillaire; celui-ci est choisi de grandeur telle que le mercure soit chassé dans l'ampoule de mesure avec une vitesse convenable. En plaçant ensuite le réservoir sous l'action d'un vide préliminaire (trompe à eau p. ex.) on ramène le mercure à la position de départ. Cette jauge ne présente aucune difficulté de construction. Elle se soude directement sur le récipient.

Sur les dérivés formaldéhydés des sulfamides aromatiques.

MM. J. Lichtenberger et E. Hug exposent ce qui suit : L'action de la formaldéhyde en solution aqueuse sur la *p*-toluène-sulfamide, sans ou avec agent de condensation (acides ou bases minéraux) conduit, selon les conditions opératoires à différentes substances, selon le mécanisme réactionnel suivant :



La diméthylol-*p*-toluène-sulfamide (I) est une masse amorphe, extrêmement instable, se ramollissant vers 90°; elle perd spontanément une molécule de CH^2O pour se transformer en (II).

La méthylol-*p*-toluène-sulfamide (II) en aiguilles blanches : F. 128°, donne un dérivé benzoylé en cristaux blancs : F. 143°; une hydrolyse prolongée en milieu acide ou basique la coupe quantitativement en sulfamide et formaldéhyde. Dans les réactions de condensation où elle a été engagée (avec alcools, amines, phénols, etc.) elle subit simultanément une anhydrisation en (III) et une coupure en ses générateurs, qui réagissent pour leur compte.

L'anhydroformaldéhyde-*p*-toluènesulfamide (III) se présente, selon les conditions d'obtention, sous deux formes isomères, en belles aiguilles F. 133° et F. 165°, dont la constitution est en cours d'élucidation.

L'action du *p*-toluènesulfochlorure sur un mélange de formaldéhyde et d'ammoniaque aqueuse, ou encore sur une solution aqueuse sodique d'hexaméthylène-tétramine, conduit à une anhydroformaldéhyde-*p*-toluène-sulfamide trimère $(C^7H^7\text{-}SO^2\text{-}N{=}CH^2)^3$, en paillettes feutrées F. 227°, que ses propriétés incitent à considérer comme une 1.3.5.-*p*-toluènesulfonyl-hexahydrotriazine.

Des substances analogues ont été obtenues à partir des *o*-toluène-sulfamide et benzène-sulfamide; l'existence des dérivés $(C^6H^5\text{-}SO^2\text{-}N{=}CH^2)$ dimère et trimère, signalés dans le cas de la benzène-sulfamide, par Magnus-Lévy (*D. ch. G.*, t. **26**, p. 2148; 1893) a été confirmée.

En conclusion, la formaldéhyde réagit primairement sur les sulfamides aromatiques, comme elle le fait sur la benzamide (Einhorn, *Annalen*, t. **343**, p. 207; 1905), mais contrairement à la

méthylolbenzamide, la méthylolsulfamide ne se prête pas facilement aux mêmes réactions de condensation que celle-ci. La méthylolsulfamide montre dans les réactions où elle a été engagée uue tendance marquée à l'anhydrisation, inexistante pour la méthylolbenzamide. Ce phénomène d'anhydrisation conduit à des polymères, plus ou moins élevés, présentant, en formule condensée, le groupement caractéristique des bases de Schiff $-N{=}CH^2$, fixé sur un reste $R{-}SO^2$.

Ces essais sont poursuivis, et seront étendus à d'autres sulfamides et aldéhydes.

SÉANCE DU MERCREDI 20 MARS.

Présidence de M. J. Lichtenberger, *Vice-Président.*

Les aldéhydes non saturés dérivés des alcools acétyléniques et leur constitution.

Conférence de M. H. Rupe, professeur à l'Université de Bâle.
Le texte de cette conférence sera publié in extenso au *Bulletin*.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

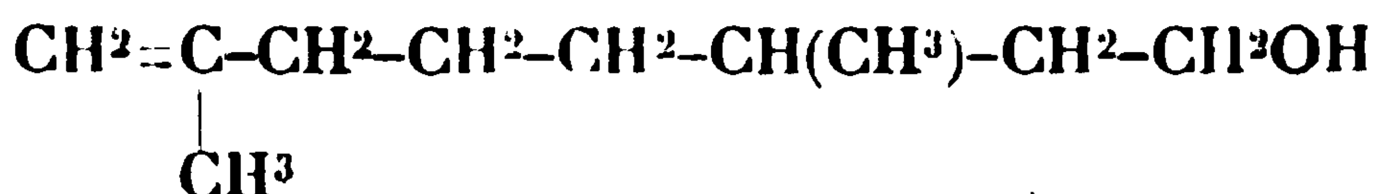
N° 45. — Sur les courbes d'absorption ultra-violette des alcools semi-terpéniques; par M. J. SAVARD

(2.3.1929.)

Depuis les mémorables controverses sur la constitution des alcools semi-terpéniques, le rhodinol et le citronnellol étaient un peu tombés dans l'oubli.

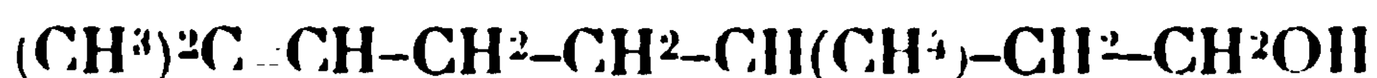
La thèse de J. Dœuvre (*Thèse*, Lyon 1928) est venue donner à la question un regain d'actualité.

Utilisant la méthode d'analyse par l'ozone de Grignard, Dœuvre et Escourrou (1), Dœuvre établit que le rhodinol est un mélange de 45 0/0 de forme α :



$$CH^2{=}C(CH^3){-}CH^2{-}CH^2{-}CH^2{-}CH(CH^3){-}CH^2{-}CH^2OH$$

et de 55 0/0 de forme β :



$$(CH^3)^2C{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}CH(CH^3){-}CH^2{-}CH^2OH$$

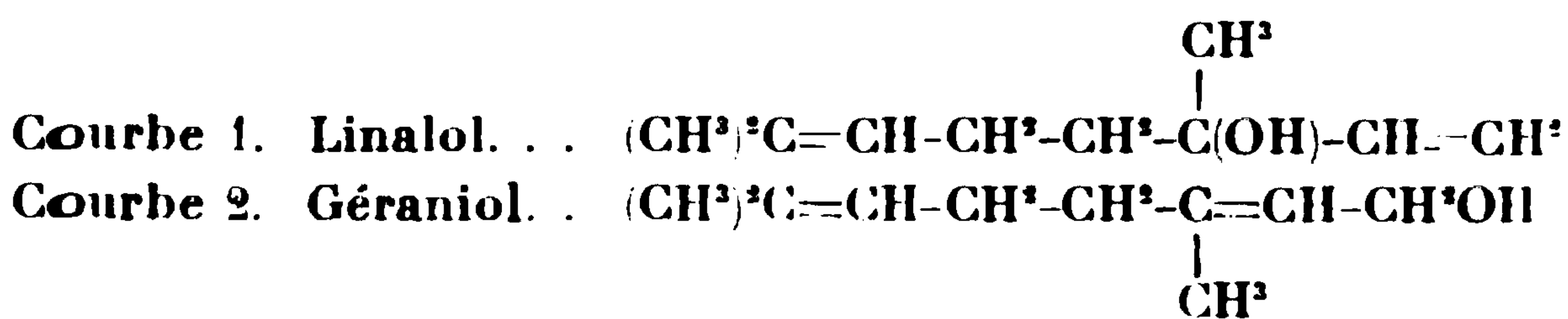
(1) Cf., *C. R.*, 1922, t. 177, p. 669.

Le citronnellol au contraire est un mélange de 20 0/0 de la même forme α et 80 0/0 de la même forme β.

Ces résultats sont en contradiction avec l'hypothèse actuellement acceptée suivant laquelle le rhodinol serait constitué uniquement par la forme β et le citronnellol presque uniquement par la forme α.

Désireux d'apporter nous-même notre contribution à ce débat, qui n'offre d'ailleurs plus qu'un intérêt historique, nous avons déterminé les courbes d'absorption ultra-violette du rhodinol, du citronnellol, du linalol et du géraniol.

Ces courbes ont été tracées point par point d'après la méthode de Victor Henri. Le solvant utilisé fut l'hexane optiquement pur, dont la molécule ne possédant pas de moment électrique permet



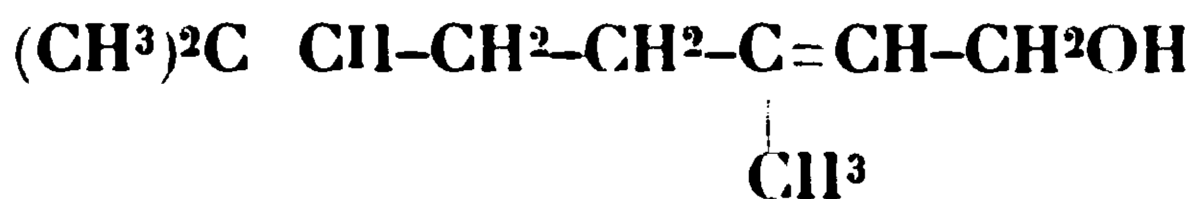
Courbe 1. Linalol. . . $(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}C(CH_3)(OH){-}CH{=}CH_2$

Courbe 2. Géraniol. . $(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_2OH$

d'obtenir un spectre de solution comparable à celui du corps dissous pur à l'état de vapeur.

1° *Linalol* $(CH^3)^2C=CH-CH^2-CH^2-C(OH)(CH^3)-CH=CH^2$. — La courbe (1, *fig.* 1) se développe à partir de $\frac{1}{\lambda}=38000$ environ, log ε (2) = 0,2 et s'élève rapidement jusqu'à un palier horizontal très marqué pour $\frac{1}{\lambda}=44000$, log ε = 1,7. Après un point anguleux très marqué, la courbe s'élève presque en ligne droite jusqu'à la limite ultra-violette du spectre photographié $\left(\frac{1}{\lambda}=48500;\ \log \varepsilon=3,6\right)$.

2° *Géraniol.* — Quand on passe au géraniol, c.-à-d., quand le groupe OH se rapproche des liaisons éthyléniques (le groupe OH est maintenant en position conjuguée d'une double liaison, et rapproché dans l'espace de l'autre) :



$$(CH^3)^2C=CH-CH^2-CH^2-C(CH^3)=CH-CH^2OH$$

la courbe d'absorption (2, *fig.* 2) se modifie de la façon suivante :

1° Le palier horizontal disparaît, pour faire place à une courbe légèrement ascendante depuis la limite vers le visible :

$$\left[\frac{1}{\lambda}=38000;\ \log=0,8\right]$$

jusqu'au point anguleux $\left[\frac{1}{\lambda}=43150;\ \log \varepsilon=1,35\right]$.

2° La deuxième partie de la courbe d'absorption n'est que décalée vers le rouge de $\Delta\frac{1}{\lambda}=1000$ environ.

3° Le point anguleux s'abaisse, tout en se décalant vers le rouge de $\Delta\frac{1}{\lambda}=1200$.

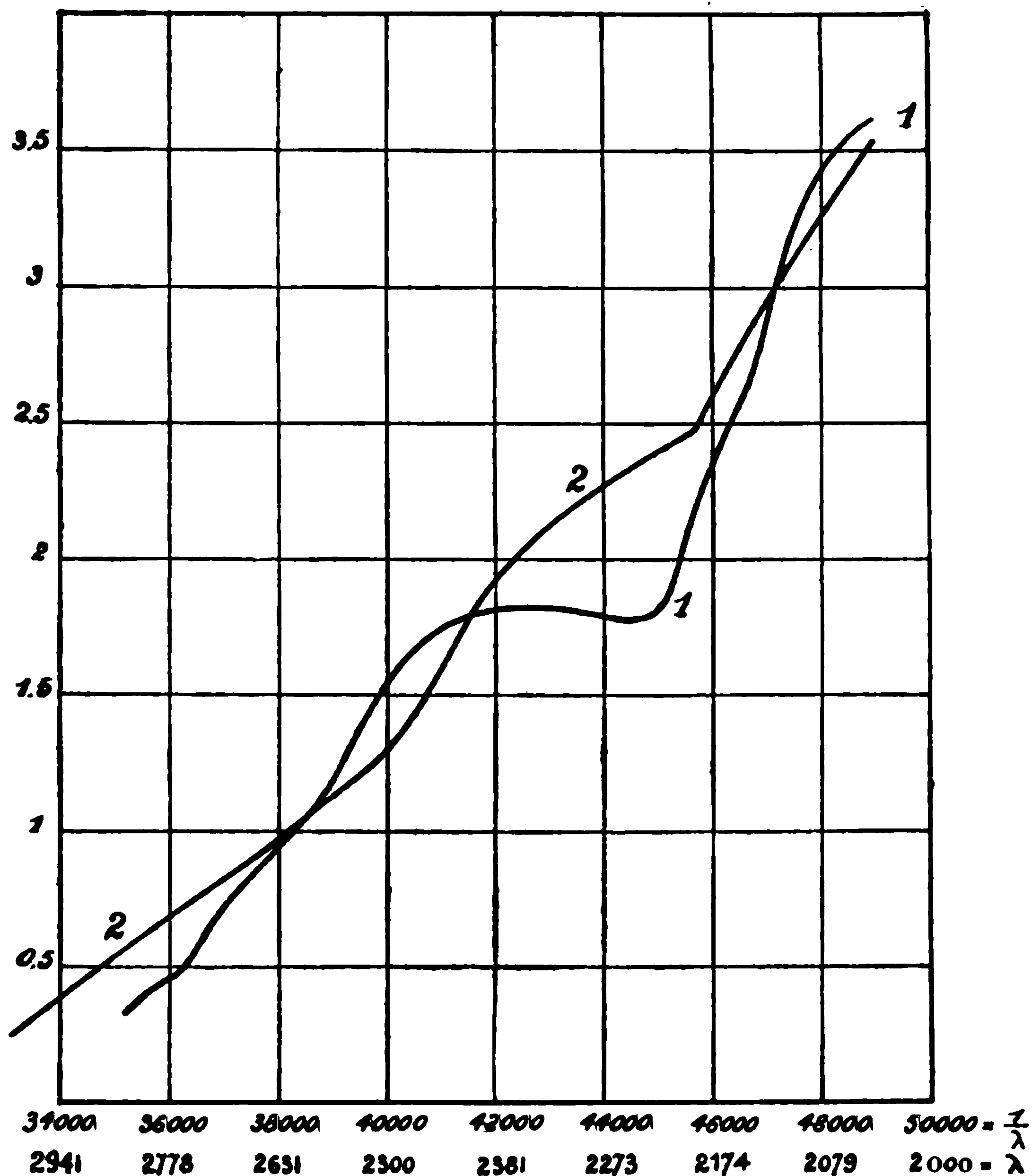
En résumé quand on passe du linalol au géraniol la courbe se déplace vers le rouge.

3° *Rhodinol.* — La courbe d'absorption (1, *fig.* 2) du rhodinol se divise en deux parties : *a*) une courbe rapidement ascendante depuis $\frac{1}{\lambda}=36000$, log ε = 0,45, jusqu'à un maximum très peu marqué (presque un palier) pour $\frac{1}{\lambda}=42700$; log ε = 1,82. La courbe court ensuite presque horizontalement jusqu'à un point anguleux :

$$\left[\frac{1}{\lambda}=44500;\ \log \varepsilon=1,78\right].$$

b) Une courbe rapidement ascendante suivie jusqu'à : $\frac{1}{\lambda}=49000$, log ε = 1,62.

(2) ε est défini par la relation $I=I_0\times 10^{-\varepsilon cd}$. c = concentration moléculaire ; d = épaisseur traversée en cm.



Courbe 1. Rhodinol. . . $(CH^3)^2C{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH(CH^3)\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH$

Courbe 2. Citronellol. . $CH^2{=}C(CH^3)\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH(CH^3)\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH$

4° *Citronnellol.* — Quand on passe au citronnellol, le groupement fonctionnel OH s'éloigne de la double liaison. On constate alors :

1° Que la première partie de la courbe (2, *fig.* 2) ne présente plus de maximum, mais une simple zone de plus faible convexité (vers les log $\varepsilon > 0$) se terminant au point singulier

$$\left[\frac{1}{\lambda} = 45700,\ \log \varepsilon = 2,17\right].$$

2° Que la deuxième partie de la courbe n'est pas sensiblement modifiée.

(3) Savard, *C. R.*, 1928, t. 187, p. 540.
(4) J. Savard, *Bull. Soc. chim.*, 1928, t. 43, p. 978.

Les points remarquables des quatre courbes sont rassemblés dans le tableau suivant. On sait que la première partie de chaque courbe (jusqu'au point anguleux) correspond à la fonction éthylénique et la deuxième à la fonction alcool.

Alcools	Bande de la double liaison.		Point anguleux	
	$\frac{1}{\lambda}$ — cm^{-1}	log ε	$\frac{1}{\lambda}$ — cm^{-1}	log ε
Linalol........	41000	1,7 (palier)	44350	1,7
Géraniol.......	Pas de palier		43150	1,35
Rhodinol......	42700	1,82 (max.)	41500	1,78
Citronnellol ...	Pas de palier		45700	2,47

Le simple examen des courbes du citronnellol et du rhodinol (indépendamment de toute comparaison avec celles des autres alcools semi-terpéniques et de toute hypothèse sur les positions relatives des fonctions dans la molécule) montre que leur développement est incompatible avec les formules proposées par J. Dœuvre.

A titre documentaire, nous avons comparé ces résultats à ceux que nous avaient fournis l'étude des alcoools terpéniques (3-4).

On voit que dans tous les cas où les deux groupements fonctionnels se rapprochent l'un de l'autre (butylisopulégol-butylpulégol; β terpinéol-γ terpinéol), on constate un déplacement vers le rouge de la bande d'absorption dû à la fonction éthylénique.

Si nous généralisons cette remarque aux alcools semi-terpéniques, nous pourrons dire :

1° Les formules de constitution du linalol et du géraniol sont en accord avec les résultats de l'analyse spectrale.

1° C'est le rhodinol pour lequel les groupements fonctionnels sont le plus rapprochés, comparativement au citronnellol.

Il en résulte que les travaux de Dœuvre sont en contradiction avec nos mesures.

Nous nous empressons d'ajouter que les interprétations des courbes d'absorption doivent être faites avec beaucoup de prudence. Nous avons nous-mêmes insisté à plusieurs reprises sur les dangers d'une généralisation trop hâtive.

Bornons-nous à apporter une présomption en faveur des formules de constitution actuellement adoptées pour le rhodinol et le citronnellol.

Le désaccord constaté peut d'ailleurs tout aussi bien être interprété en défaveur de la méthode spectrale. Les résultats expérimentant sont encore trop peu nombreux pour qu'il soit possible à priori d'accorder plus de confiance à une méthode qu'à l'autre.

(Laboratoire de Chimie Physique de l'Université de Zurich.)

N° 46. Obtention du citronnellol (1) racémique; par M. Jean DŒUVRE.

(9.3.1929.)

Soit sous le nom de citronnellol racémique, soit sous celui de rhodinol racémique, la préparation de cet alcool a déjà été réalisée par un certain nombre de chimistes (2).

Condensation du bromure de méthylhepténylmagnésium avec CH^2Cl-CH^2OMgBr.

Comme l'a montré Grignard (3), lorsqu'on fait réagir un organomagnésien RMgX sur CH^2Cl–CH^2OMgX on obtient l'alcool R-CH^2–CH^2OH, possédant deux atomes de carbone de plus que l'éther halogéné primitif.

Nous avons appliqué cette réaction à l'organomagnésien du bromure de méthylhepténytle (4) que nous avons produit antérieurement par l'action de PBr^3 sur le méthyl-2-heptène-2-ol-6.

Ce magnésien est préparé, suivant la technique habituelle, à partir de 41 gr. de bromure de méthylhepténytle, 5gr,2 Mg et 60 cc. d'éther anhydre. La réaction est déclenchée par l'addition d'une trace d'iode et elle est achevée par un léger chauffage.

La masse liquide du magnésien est ajoutée par siphonnage à la quantité équimoléculaire de CH^2Cl–CH^2OMgBr, obtenue à partir de C^2H^5MgBr et CH^2Cl–CH^2OH.

On distille alors partiellement l'éther; la concentration et l'élévation de température ne tardent pas à déclencher une très vive réaction vaporisant les dernières traces d'éther. On obtient ainsi une masse blanchâtre boursoufflée qui est maintenue à la température du bain-marie pendant 30 minutes.

Après les traitements habituels par l'eau glacée et l'acide acétique, il est procédé à plusieurs rectifications.

On obtient :

a) A la pression ordinaire, vers 115-120°, une certaine quantité d'un liquide incolore, fixant Br et décolorant MnO^4K;

(1) Pour ce qui concerne l'orthographe de ce mot, il nous semble logique, dans les publications en langne française, de l'écrire « citronnellol » et non pas « citronellol » puisque cet alcool est extrait de l'essence de citronnelle.

(2) Bouveault, *Bull. Soc. chim.*, 1903, t. **29**, p. 1046. — Bouveault et Gourmand, *C. R.*, 1904, t. **138**, p. 1699. — Skita, *D. ch. G*,, 1909, t. **42**, p. 1634. — Hesse, D. R. P., n° 256716. — Paal, D. R. P., n° 298193. — Armstrong et Hilditch, *Ch. et Ind.*, 1924, t. **13**, p. 51. — Verley, *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. **35**, p. 608. — Grignard et Escourrou, *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. **37**, p. 542, 546. — Escourrou, *Thèse doctorat*, Lyon, 1925, p. 61, *Bull. Soc. chim.*, 1928, t. **43**, p. 1204. — Adams et Garvey, *Am. Soc.*, 1926, t. **48**, p. 477. — Taub, Wingler et Schulemann, D. R. P., n° 423544.

(3) Grignard, *C. R.*, 1905, t. **141**, p. 44, *Bull. Soc. chim.*, 1905, t. **33**, p. 918; *Ann. Chim.*, 1907, t. **10**, p. 23.

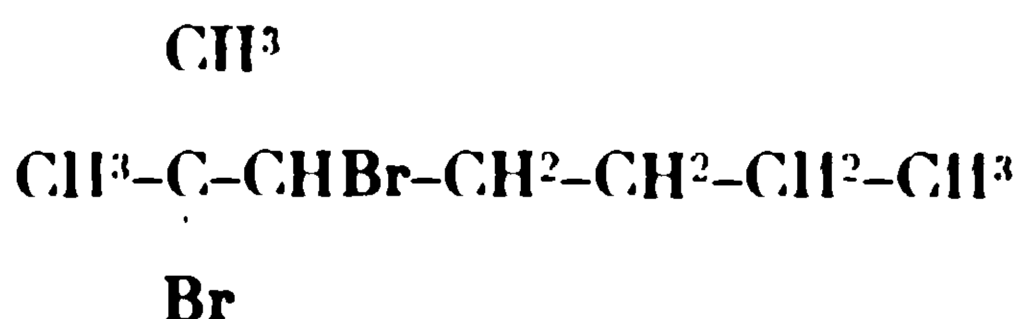
(4) Dœuvre, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. **45**, p. 351.

b) Vers 130°, une fraction correspondant à CH^2OH-CH^2Cl;

c) Sous 15 mm. à 115-117°, 5 gr. d'un liquide à odeur rosée;

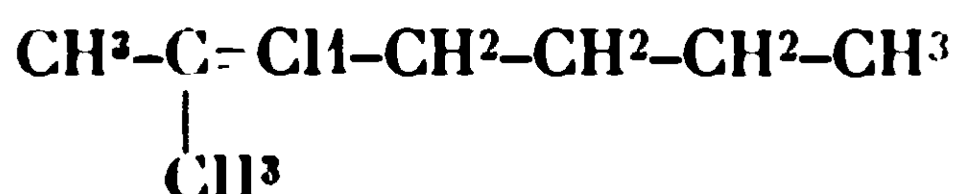
d) Sous 15 mm. au-dessus de 117°, des produits de polymérisation (8 à 10 gr.).

La 1re fraction est saturée par Br dissous dans CCl^4, puis rectifiée, à 108-110° sous 15 mm. on isole un dérivé dibromé :



Dosage de Br (Baubigny-Chavanne). — Trouvé : Br 0/0, 59,6. — Calculé pour $C^8H^{16}Br^2$: Br 0/0, 58,8.

Cette première portion contenait donc l'hydrocarbure :



provenant de l'action de l'eau sur le magnésien de l'éther bromhydrique n'ayant pas réagi. Cet hydrocarbure comprenait en même temps du méthyl-2-heptène-1.

La fraction, $Eb_{15} = 115$-117°, est constituée par le *citronnellol racémique*.

Analyse. — Trouvé : C = 77.0, H = 13.0. Calculé pour $C^{10}H^{20}O$: C = 76.8, H = 12.9.

Indice de brome.... 97 0/0 (par bromure + bromate de K)
Indice de OH ...... 93 0/0 (par CH^3MgI)

Constantes physiques :

$d_4^{20} = 0,863$ $n_D^{20} = 1,4588$

Rm. observée = 49,46 Rm. calculée : 49,43

Allophanate : F. 105-106°corr. (ligroïne légère + traces d'alcool).

Cet allophanate mélangé en parties égales avec celui du rhodinol de Barbier et Bouveault (5) F. (105-106°) n'a pas donné lieu à un abaissement du point de fusion.

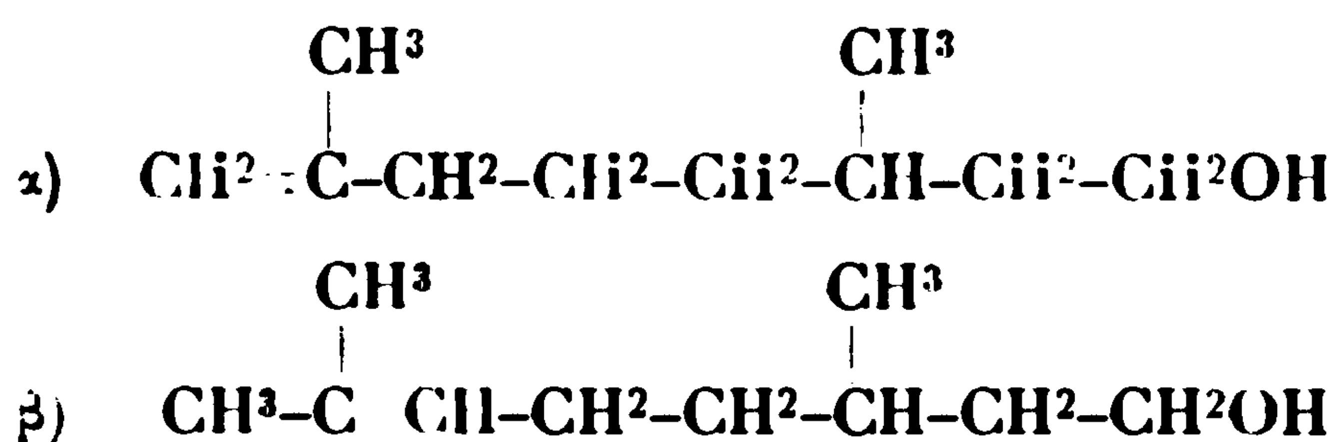
Ozonisation quantitative du r-citronnellol (6) :

Trouvé :	Aldéhyde formique.....	8 0/0	forme α 25 0/0
	Acide formique.........	17 0/0	
	Acétone................	76 0/0	forme β 76 0/0

(5) Grignard et Dœuvre, *C. R.*, 1928, t. **187**, p. 332.

(6) Effectuée suivant la méthode décrite antérieurement. Dœuvre, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. **45**, p. 140.

Le corps obtenu est un mélange des 2 formes isomériques α et β :



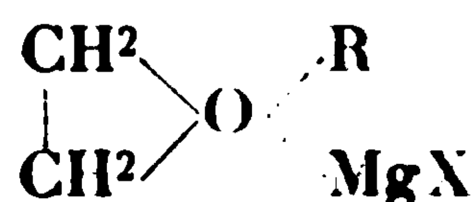
Le bromure de méthylhepténylе comprenait 22 0/0 de forme α et 76 0/0 de forme β; au cours de cette condensation magnésienne il ne s'est produit aucun phénomène d'isomérisation.

Condensation du bromure de méthylhepténylmagnésium avec l'oxyde d'éthylène.

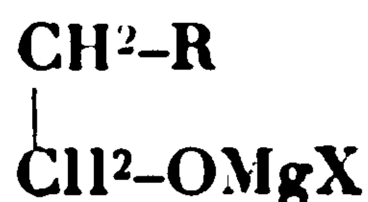
Biaise (7) a signalé qu'en faisant agir un magnésien RMgX sur l'oxyde d'éthylène et en décomposant immédiatement par l'eau, il se produit un peu de l'alcool $R-CH^2-CH^2OH$ mais principalement CH^2OH-CH^2Br et l'hydrocarbure RH.

Grignard (8) a montré que cette réaction conduisait surtout à $R-CH^2-CH^2OH$ si l'on modifiait les conditions expérimentales, en particulier en élevant la température.

En effet, le magnésien en agissant sur l'oxyde d'éthylène conduit au complexe :



lequel, par l'action de la chaleur, subit une transposition moléculaire, avec rupture de la chaîne oxydique, donnant lieu à la formation de :



Ce corps décomposé par l'eau engendre $R-CH^2-CH^2OH$, alcool primaire à 2 atomes de carbone de plus que le radical de l'organomagnésien.

Nous avons ainsi fait agir le bromure de méthylhepténylmagnésium sur CH^2-CH^2 pour obtenir le citronnellol.



L'oxyde d'éthylène s'obtient aisément en faisant tomber CH^2Cl-CH^2OH sur de la potasse solide et concassée en petits morceaux. Pour le dessécher on emploie deux colonnes à dessiccation remplies de potasse solide et dans lesquelles on a fait préalablement le vide pour éliminer l'oxygène de l'air pouvant oxyder le magnésien.

(7) Blaise, *C. R.*, 1902, t. **134**, p. 551.
(8) Grignard, *C. R.*, 1903, t. **136**, p. 1260.

Dans le magnésien préparé à partir de 4gr,8 de Mg, 38 gr. de bromure de méthylhepténylе, 50 cc. d'éther, et refroidi par un mélange de glace et de sel marin, on fait barboter lentement un courant d'oxyde d'éthylène sec. Au début l'oxyde d'éthylène se combine et reste en solution, mais vers la fin de l'opération il se produit un précipité blanchâtre. Il est bon d'employer un tube barboteur de large diamètre et d'agiter pendant l'opération.

On met en œuvre une quantité suffisante de CH^2OH-CH^2Cl pour obtenir un excès d'oxyde d'éthylène.

Lorsque la réaction est terminée, on laisse revenir à la température ordinaire, puis on ajoute 100 cc. de benzène sec, on chauffe doucement au bain-marie pour faire partir l'éther, puis on maintient au voisinage de l'ébullition du benzène pendant 40 minutes en faisant distiller une partie de ce dernier.

Après refroidissement on décompose par de la glace et de l'acide acétique et on rectifie à plusieurs reprises.

1° Sous la pression ordinaire, on isole une petite fraction bouillant vers 120° qui est constituée par :



Cet hydrocarbure a été caractérisé par son dérivé dibromé, $Eb_{15} = 108\text{-}110°$, identique à celui obtenu dans l'essai précédent. Il provient de la décomposition, par l'eau, du magnésien n'ayant pas subi la transposition moléculaire.

2° Une petite fraction, bouillant vers 150°, correspond à CH^2OH-CH^2Br.

3° Une fraction, $Eb_{15} = 115\text{-}117°$, comporte un liquide incolore d'odeur rosée.

4° Puis au-dessus de 117° sous 15 mm., il passe sans point fixe une petite quantité de produits de polymérisation.

La portion, $Eb_{15} = 115\text{-}117°$, 4 gr. environ, est constituée par le *citronnellol racémique* et a été caractérisé par son allophanate fondant à $105\text{-}106°_{corr.}$

Celui-ci mélangé avec l'allophanate du rhodinol Barbier ne produit pas d'abaissement du point de fusion.

Le rendement en citronnellol dans cette réaction est donc faible.

Un essai identique a été fait en réalisant la transposition moléculaire sans ajouter un solvant neutre. Après avoir combiné le magnésien avec l'oxyde d'éthylène, on chauffe doucement au bain-marie pour vaporiser l'éther. Lorsque ce dernier a été chassé en grande partie, il se déclare une violente réaction provoquant l'entraînement des dernières traces d'éther et on obtient une masse solide colorée légèrement en brun. Il est recommandé d'opérer sur de petites quantités de réactifs avec un ballon de grandes dimensions.

Les résultats sont identiques à ceux obtenus précédemment et le rendement en citronnellol n'est pas meilleur.

Ces recherches étaient déjà effectuées, lorsque nous avons eu

connaissance du brevet allemand n° 423544 pris par Taub, Wingler et Schnlemann (9) réalisant la synthèse du rhodinol par action du bromure de méthylhepténylmagnésium sur l'oxyde d'éthylène.

Dans le texte de ce brevet, il n'est pas fait mention de la transposition moléculaire que l'on doit faire subir au complexe magnésien + oxyde d'éthylène pour aboutir à l'alcool cherché.

Les auteurs semblent opérer dans des conditions expérimentales identiques à celles de Blaise, or dans ce cas il y a formation seulement d'une quantité très faible de l'alcool attendu. Les équations données par ces chimistes, faisant intervenir un atome de Mg trivalent, sont inacceptables et les quantités de réactifs mises en œuvre sont anormales.

Nous avons répété cet essai, en faisant agir l'oxyde d'éthylène sur le magnésien, puis lorsque la réaction a été terminée, nous avons maintenu le complexe pendant 2 heures dans la glace, en agitant dans une atmosphère d'hydrogène. Enfin nous avons décomposé par l'eau et l'acide acétique.

Nous avons obtenu :

1° Une fraction, Eb. 120-121°$_{corr.}$, $d_4^{22} = 0{,}728$, liquide mobile.

Analyse. — Trouvé : C = 85.5, H = 14.6. — Calculé pour C^8H^{16} : C = 85.7, H = 14.3.

Indice de brome = 102 0/0.

Cette portion, correspondant à un rendement de 60 0/0, est constituée par l'hydrocarbure :



comprenant une petite quantité de méthyl-2-heptène-1.

2° Un liquide, $Eb_{23} = 61\text{-}62°$, représentant $CH^2OH\text{-}CH^2Br$ formé avec un rendement de 60 0/0.

Analyse. — Trouvé : Br 0/0 = 63.1. — Calculé pour C^2H^5OBr : Br 0/0 = 64.0; indice de OH, 95 0/0 (par CH^3MgI).

3° Entre 110-120° sous 15 mm. une quantité très faible d'un liquide pouvant contenir du citronnellol.

Ces résultats montrent bien que si on ne réalise pas une transposition moléculaire, on n'obtient qu'une quantité infime de l'alcool attendu.

Le complexe magnésien :



(9) Taub, Wingler et Schulemann, *Central Blatt.*, 1926, I, p. 3635.

est décomposé par l'eau en donnant l'hydrocarbure correspondant et de l'oxyde d'éthylène. Celui-ci subissant l'action du bromure de magnésium donne lieu à la formation de CH^2OH-CH^2Br.

Condensation du bromure de diméthylhepténylmagnésium avec le trioxyméthylène.

En raison des rendements peu satisfaisants obtenus dans les essais précédents nous avons réalisé la synthèse du citronnellol par une autre voie.

Diméthyl-2.6 heptène-2 ol-7.



Il est produit par l'action du trioxyméthylène sur le bromure de méthylhepténylmagnésium (10).

Le trioxyméthylène, séché, pendant plusieurs jours, dans une cloche à vide sur $CaCl^2$, est employé en quantité théorique et ajouté par petites portions.

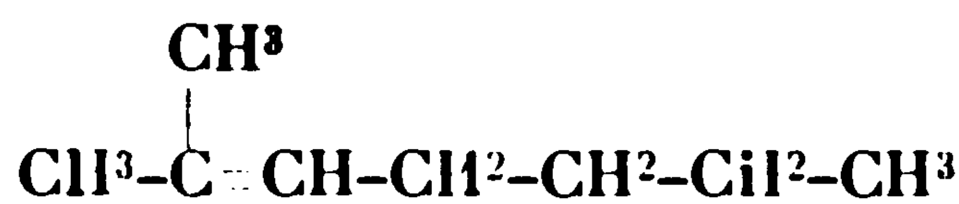
L'opération est conduite dans une atmosphère d'hydrogène et on maintient une légère ébullition pendant 8 jours pour obtenir la dépolymérisation du trioxyméthylène.

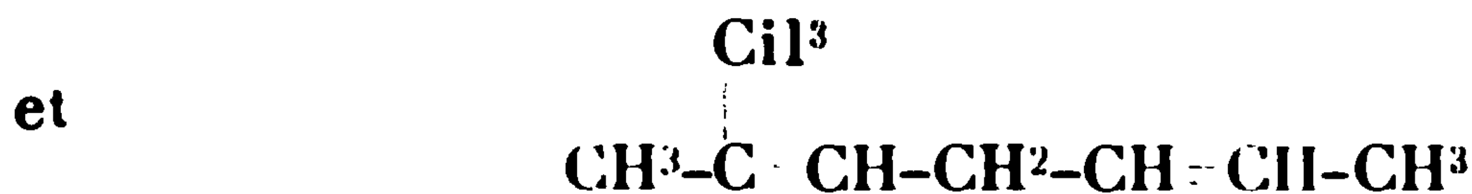
A la rectification, il a été isolé une fraction (15 0/0 de la théorie), $Eb_{760} = 121°_{corr.}$, qui est un mélange d'hydrocarbures.

Analyse. — Trouvé.............		C = 85.8	H = 14.01
Calculé pour	C^8H^{16}..	C = 85.6	H = 14.37
— —	C^8H^{14}..	C = 87.2	H = 12.81

Indice de brome = 129 0/0.

L'analyse et l'indice de brome montrent que cette portion est un mélange d'hydrocarbures savoir :





En effet, le magnésien secondaire n'a pas réagi intégralement et a subi partiellement, par chauffage prolongé, une modification donnant lieu à la production des carbures C^8H^{16} et C^8H^{14}.

(10) Dans cette série d'essais nous avons désigné les corps préparés uniquement sous le nom de l'isomère possédant la forme citronnellique (forme β), mais en réalité ce sont des mélanges des formes isomériques α et β, puisque le bromure de méthylhepténylе primitif était constitué par deux isomères.

Le *diméthylhepténol* est obtenu avec un rendement de 45 0/0 et bout à 105-106°$_{corr.}$ sous 18 mm. C'est un liquide incolore, d'odeur agréable légèrement rosée.

Analyse. — Trouvé : C = 75.5 ; H = 12.9. — Calculé pour $C^9H^{18}O$: C = 76.0, H = 12.7.

Constantes physiques :

d_4^{15} = 0,859 n_D^{15} = 1,4547. Rm. observée = 44,89 Rm. calculée = 44,81. — Tension superficielle (11) γ_{17} = 28,4 dyn./cm. — Parachor observé = 383,2. — Parachor calculé = 387,7. — Différence = 1.1 0/0. — $\frac{\text{Parachor}}{\text{Rm.}} = 8,53$.



Cet éther bromhydrique a été obtenu. à partir de l'alcool décrit ci-dessus, par l'action de PBr^3 en solution dans CCl^4. Pendant l'opération on refroidit par un mélange réfrigérant (glace + sel marin) et, après un contact de deux heures, on chauffe à légère ébullition pendant 15 minutes.

Le dérivé bromé, obtenu avec un rendement de 45 0/0, distille à 99-100° sous 18 mm.

Dosage de Br (Baubigny-Chavanne) :

Trouvé : Br 0/0 = 38,4. — Calculé pour $C^9H^{17}Br$: Br 0/0 = 38.97.
Indice de brome = 97 0/0.

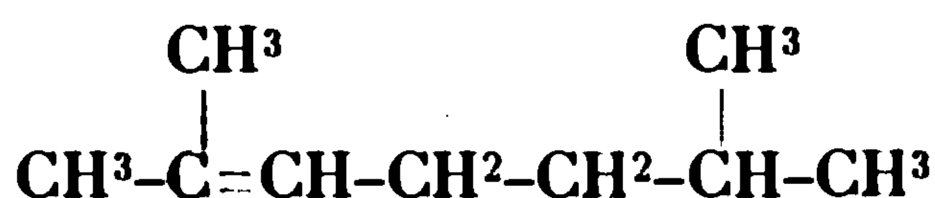
Constantes physiques :

d_4^{15} = 1,123 n_D^{1} = 1,4749
Rm. observée = 51,5 Rm. calculée = 51,05

Le bromure de diméthylhepténylе donne aisément un dérivé organomagnésien sur lequel nous avons fait agir le trioxyméthylène sec en quantité théorique. L'opération est réalisée dans une atmosphère d'hydrogène et le chauffage, déterminant une légère ébullition, est prolongé pendant 3 jours.

Après les traitements habituels, nous avons procédé à la rectification et nous avons obtenu :

1° Une portion, Eb_{760} = 142-143°, constituée par l'hydrocarbure provenant du magnésien n'ayant pas réagi;



Analyse. — Trouvé : C = 85.4 ; H = 14.2. — Calculé pour C^9H^{18} : C = 85.6; H = 14.4.
Indice de brome = 93 0/0.

(11) Déterminée par la méthode de pesée des gouttes avec le méthylhepténol comme liquide de référence, γ_{17} = 27,8 dyn./cm.

Constantes physiques :

$d_4^{14} = 0,768$ $n_D^{14} = 1,4321$
Rm. observée = 42,6 Rm. calculée = 43,2.

2° Une fraction, $Eb_{18} = 118\text{-}119°_{corr.}$, correspondant au *citronnellol racémique*. C'est un liquide incolore d'odeur rosée, obtenu avec un rendement de 40 0/0.

Analyse. — Trouvé : C = 76.4 ; H = 13.2. — Calculé pour $C^{10}H^{20}O$: C = 76.8 ; H = 12.9.
indice de brome = 99 0/0.

Constantes physiques du r-citronnellol :

$d_4^{16} = 0,861$, $n_D^{16} = 1,4568$. — Rm. observée = 49,39 Rm. calculée = 49,44. — Tension superficielle (12) $\gamma_{17} = 28,7$ dyn./cm.

Parachor observé = 420,4 ⎫
— calculé = 426.5 ⎭ différence = 1,4 0/0

$$\frac{\text{Parachor}}{\text{Rm.}} = 8,51.$$

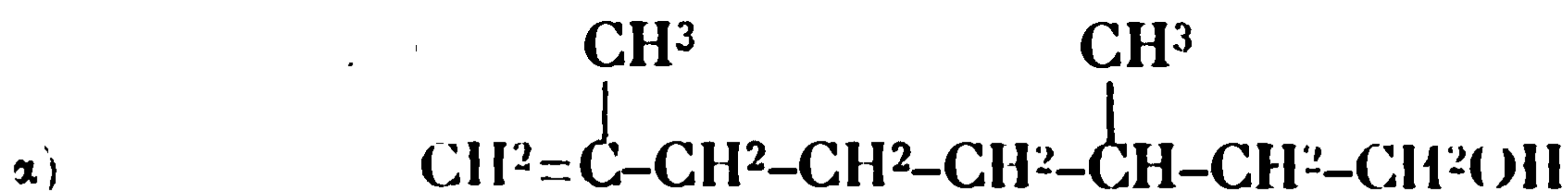
Allophanate : F. $105\text{-}106°_{corr.}$ (ligroïne + alcool)
Analyse de l'allophanate. — Trouvé : N 0/0 = 11.9. — Calculé pour $C^{12}H^{22}O^3N^2$: N 0/0 = 11,6.

L'allophanate du citronnellol racémique possède un point de fusion identique à celui des allophanates du *l*-rhodinol de Barbier et du *d*-citronnellol obtenu par réduction de l'aldéhyde, mélangé en parties égales avec chacun de ces deux allophanates actifs il ne donne pas lieu à un abaissement du point de fusion.

Ozonisation quantitative du r-citronnellol :

Trouvé :	Formol	9 0/0	forme α 28 0/0
	Acide formique	19 0/0	
	Acétone	72 0/0	forme β 72 0/0

Le *r*-citronnellol, préparé synthétiquement, est un mélange des 2 formes isomériques α et β :

α) 

β) 

(12) Déterminee par la méthode de pesée des gouttes avec le rhodinol de Barbier et Bouveault comme liquide de comparaison. Ce rhodinol avait une tension superficielle $\gamma_{17} = 28,8$ dyn./cm. DŒUVRE, *Thèse de doctorat*, Lyon, 1928, p. 79.

Corps étudié	Eb.	Densité	Indice de réfraction	Allophanate F.	Forme isomérique	
					α (0/0)	β (0/0)
d-Citronnellol, à partir du *d*-citronnellal + C^2H^5OMgCl	Eb_{14} 118-119°	d_4^{17} 0,860	n_D^{17} = 1,4580	105-106°	18	81
d-Citronnellol, à partir de l'acétate d'énolcitronnellal	Eb_{10} 119-121°	d_4^{17} 0,860	n_D^{17} = 1,4595	105-106°	22	76
d-Citronnellol de l'essence de citronnelle + traces de géraniol	Eb_{20} = 119-121°	d_4^{17} = 0,866	n_D^{17} = 1,4617	105-106°	24	80
d-Citronnellol de l'essence de citronnelle après action de C^6H^5-COCl..	Eb_{13} 118-119°	d_4^{15} = 0,860	n_D^{15} = 1,4572	104°,5-105°,5	39	59
l-Rhodinol Barbier et Bouveault	Eb_{13} 118-119°,5	d_4^{15} = 0,860	n_D^{15} = 1,4574	105-106°	45	53
l-Rhodinol Tiemann et Schmidt par l'anhydride phtalique	Eb_{17} = 117-118°,5	d_4^{15} = 0,864	n_D^{15} = 1,4601	»	25	71
r-Citronnellol, bromure de méthylhepténylmagnésium sur CH^2Cl-CH^2OMgX	Eb_{15} = 115-117°	d_4^{20} = 0,863	n_D^{20} = 1,4588	105-106°	25	76
r-Citronnellol, bromure de méthylhepténylmagnésium sur l'oxyde d'éthylène..................	Eb_{14} = 115-117°	»	»	105-106°	»	»
r-Citronnellol, trioxyméthylène sur bromure de diméthylhepténylmagnésium	Eb_{13} = 118-119°	d_4^{16} = 0,861	n_D^{16} = 1,4568	105-106°	28	72

Les proportions des isomères α et β s'éloignent peu de celles du bromure de méthyiheptényie primitif, ainsi au cours des diverses réactions effectuées pour réaliser la synthèse du *r*-citronnellol il ne s'est pas produit une isomérisation importante de la double liaison.

Au début de ce travail, nous nous étions proposé de dédoubler le citronnellol racémique en ses composants actifs, mais en raison des difficultés rencontrées pour obtenir une quantité importante de l'alcool racémique nous avons dû abandonner ce projet.

Pour permettre une comparaison facile entre les différents citronnellols et rhodinols que nous avons étudiés dans ces dernières années, nous avons réuni dans un tableau d'ensemble les résultats obtenus (p. 411).

L'examen de ce tableau montre que les divers citronnellols et rhodinols actifs et racémiques possèdent sensiblement les mêmes constantes physiques, les petites différences de densité, présentées par le *r*-citronnellol vis-à-vis des autres corps, sont dues vraisemblablement au fait que nous n'avions pas, à notre disposition, des quantités de produits assez importantes pour obtenir l'isolement d'un corps rigoureusement pur. Ces divers aleools donnent des allophanates identiques et ils ne présentent des différences entre eux que dans les proportions des formes isomériques. A ce point de vue, le corps le plus singulier est le rhodinol de Barbier et Bouveault.

Par l'obtention du *r*-citronnellol nous avons confirmé la constitution du *d*-citronnellol et du *l*-rhodinol.

En définitive, dans le différend qui s'était élevé entre Tiemann et Schmidt d'une part, et Barbier et Bouveault de l'autre, la vérité était au moins partiellement dans les deux camps. D'après les premiers, le *d*-citronnellol et le *r*-rhodinol sont effectivement constitués par les mêmes corps d'activité optique opposée, mais d'après la manière de voir des seconds. il existe néanmoins une divergence notable entre ces alcools résidant dans les proportions différentes des formes isomériques.

(Laboratoire de chimie générale.
Faculté des Sciences de Lyon).

N° 47. — Sur la préparation des acides alcools tertiaires α-hydroxylés par M. R. HEILMANN.

(14.3.1929.)

Indépendamment de quelques réactions particulières applicables à des cas spéciaux, les procédés généraux les plus connus pour obtenir les acides α-hydroxylés du type $\frac{R}{R'}>$COH-COOH sont au nombre de trois :

1° La condensation de l'éther oxalique avec un iodure alcoolique

en présence de zinc, ce qui fournit l'acide-alcool désiré sous forme d'éther (1);

2° L'action ménagée des composés organo-magnésiens sur les éthers-sels d'acides α-cétoniques (2);

3° La saponification des nitriles alcools $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R'}>COH-C\equiv N$ résultant eux-mêmes de la fixation de l'acide cyanhydrique sur les cétones (3).

A ces trois procédés nous pouvons en ajouter un quatrième (4) qui n'est en somme qu'une application de la méthode classique d'oxydation des méthylcétones au moyen des hypochlorites ou hypobromites alcalins (5). Il consiste à traiter par l'un ou l'autre de ces réactifs les cétones α-hydroxylées de la forme générale $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R'}>COH-CO-CH^3$, que l'on transforme ainsi, avec élimination de chloroforme ou de bromoforme, en acides α-hydroxylés correspondants et cela avec d'excellents rendements.

L'intérêt de ce processus réactionnel réside dans la facilité d'obtention des matières premières qu'il met en œuvre, les cétones α-hydroxylées étant, en effet, aujourd'hui aisément accessibles par simple hydratation au moyen du sulfate acide de mercure (6) des dialcoyléthinylcarbinols répondant à la formule $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R'}>COH-C\equiv CH$, alcools dont MM. Locquin et Sung firent l'étude systématique après en avoir mis au point la préparation particulièrement rapide et satisfaisante (7).

1° *L'acide α-hydroxydipropylacétique* $(C^3H^7)^2=COH-CO^2H$, fondant à 80° (8), s'obtient avec un rendement intégral à partir de la propylhexanolone $(C^3H^7)^2=COH-CO-CH^3$ provenant du dipropyléthinylcarbinol $(C^3H^7)^2=COH-C\equiv CH$ préparé lui-même en partant de la butyrone $C^3H^7-CO-C^3H^7$.

Son *éther méthylique* $C^9H^{18}O^3$ bout à 83-84° sous 10 mm.

(1) FRANKLAND et DUPPA, *Ann. Chem.*, 1865, t. **133**, p. 80 et 1865, t. **135**, p. 25. On peut rapprocher de cette méthode, dont l'intérêt aujourd'hui est surtout historique, l'action des composés organo-magnésiens ou organo-zinciques sur le chlorure d'éthyloxalyle: GRIGNARD *C. R. Acad. Sc.*, 1903, t. **136**, p. 1201 et *Bull. Soc. chim.*, 1903, t. **29**, p. 948. — Voir aussi HENRY, *D. ch. G.*, 1872, t. **5**, p. 950.

(2) GRIGNARD, *C. R. Acad. Sc.*, 1902, t. **135**, p. 627 et *Ann. Ch. Phys.* 1902, t. **27**, p. 548.

(3) Voir entre autres : HENRY, *Central Blatt*, 1889, I, p. 194 et ULTÉE, *Rec. Trav. ch. P.-B.* 1909, t. **28**, p. 1 à 25.

(4) LOCQUIN et HEILMANN, *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. **37**, p. 821 (Proc. verb.)

(5) Cf. en particulier, RICHARD et LANGLAIS, *Bull. Soc. chim.*, 1910, t. **7**, p. 465.

(6) R. LOCQUIN et W. SUNG, *C. R. Acad. Sc.*, 1923, t. **176**, p. 516, et *Bull. Soc chim.*, 1924, t. **35**, p. 605.

(7) R. LOCQUIN et W. SUNG, *C. R. Acad. Sc.*, 1922, t. **174**, p. 1427 et *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. **37**, p. 597.

(8) KLINGER et SCHMITZ, *D. ch. G.*, 1891, t. **24**, p. 1273. — RAFALSKI, *D. ch. G.*, 1881, t. **14**, p. 2068.

Trouvé : H 0/0, 10,7; C 0/0, 62,1. — Calculé pour $C^9H^{16}O^3$: H 0/0, 10,3; C 0/0, 62,1.

2° L'*acide tétraméthyl-1.1.1.2-α-lactique* $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{(CH^3)^3\equiv C}>COH\text{-}CO^2H$ qui fond à 141° et bout en se sublimant à 130° sous 14 mm., a déjà été préparé par Richard (9) par saponification dans des conditions particulières (10) de la cyanhydrine correspondante.

Nous l'avons obtenu avec un rendement intégral à partir de la tert. butylbutanolone $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{(CH^3)^3\equiv C}>COH\text{-}CO\text{-}CH^3$ provenant du méthyl-tert. butyléthinylcarbinol $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{(CH^3)^3\equiv C}>COH\text{-}C\equiv CH$ préparé lui-même au moyen de la pinacoline $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{(CH^3)^3\equiv C}>CO$.

3° L'*acide α-hydroxyméthylpropylacétique* $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{C^3H^7}>COH\text{-}CO^2H$ s'obtient avec un rendement de 70 0/0, à partir de la méthylhexanolone $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{C^3H^7}>COH\text{-}CO\text{-}CH^3$ provenant du méthylpropyléthinylcarbinol $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{C^3H^7}>COH\text{-}C\equiv CH$ préparé lui-même à partir de la méthylpropylcétone $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{C^3H^7}>CO$.

Cet acide bout à 127-128° sous 10 mm.

Trouvé : H 0/0, 9,4 ; C 0/0, 54,5 0/0. — Calculé pour $C^6H^{12}O^3$: H 0/0, 9,1 ; C 0/0, 54,5.

Son *éther méthylique* bout à 65-66° sous 15 mm.

Trouvé H 0/0, 10; C 0/0, 57,4. — Calculé pour $C^7H^{14}O^3$: H 0/0, 9,6; C 0/0, 57,5.

Son *éther éthylique* bout à 68° sous 9 mm.

Trouvé : H 0/0, 10,1 ; C 0/0, 59,7. — Calculé pour $C^8H^{16}O^3$: H 0/0; 10; C 0/0, 60.

En *résumé*, il est facile d'obtenir des acides α-hydroxylés du type $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R'}>COH\text{-}CO^2H$ à l'aide des α-hydroxycétones $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R'}>COH\text{-}CO\text{-}CH^3$ dont la préparation elle-même est aisée à partir des cétones R-CO-R'. Ce mode opératoire particulièrement avantageux complète heureusement les autres procédés généraux d'obtention des acides α-alcools tertiaires.

(Laboratoire de Chimie générale.
Faculté des Sciences de Lyon.)

N° 48. — Sur quelques nouveaux couples de glycols trisubstitués stéréoisomères; par MM. Mc KENZIE, E. M. LUIS, M. TIFFENEAU et P. WEILL.

(4.3.1929.)

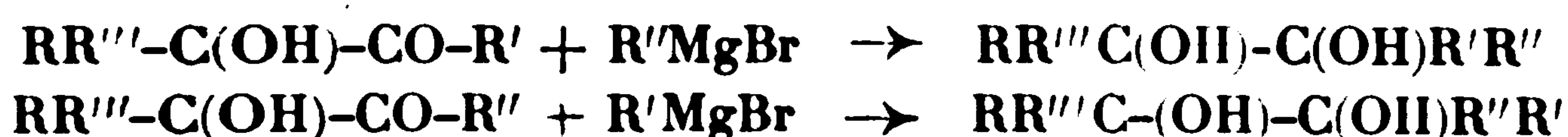
On sait que les α-glycols disubstitués R-CHOH-CHOH-R' (I) ainsi que les α-glycols tri- et tétrasubstitués R-CHOH-C(OH)R'R'' (II)

(9) Richard, *Thèse*, Paris, 1910, p. 59.

(10) Cette saponification, en effet, n'est pas sans présenter quelques difficultés, cf. entre autres Carlinfanti, *Gaz. chim. it.*, 1897, t. 27, II, p. 387.

et RR″C(OH)–C(OH)R′R″ (III) peuvent exister sous deux formes stéréoisomères (1). On sait également que certaines réactions génératrices de ces glycols conduisent à un mélange des deux diastéréo-isomères prévus par la théorie, tandis que d'autres permettent d'obtenir régulièrement un seul d'entre eux.

L'un de nous a montré, en collaboration avec M[lle] Jeanne Lévy (2), que dans la série des glycols tri- et tétrasubstitués, l'on peut obtenir à volonté l'un ou l'autre des isomères en préparant ceux-ci par action des dérivés organomagnésiens sur les cétones alcools et en intervertissant l'ordre d'introduction des radicaux R′ et R″ comme le montrent les 2 exemples suivants :



Cette réaction qui, en série cyclique, a été appliquée à la préparation de neuf couples de glycols trisubstitués isomères de formule générale C^6H^5-CHOH-C(OH)(R)R′ (3) a également conduit à un résultat analogue dans la série acyclique où deux glycols stéréoisomères répondant à la formule C^6H^{13}-CHOH-C(OH)(C^2H^5)(C^4H^9) ont pu être isolés (4).

D'ailleurs bien avant ces recherches, l'un de nous (5) avait déjà montré qu'en faisant réagir un dérivé organomagnésien, l'iodure de magnésium méthyle, sur un cétol optiquement actif, la *l*-benzoïne on obtient un seul des deux isomères prévus par la théorie, la *d*-méthylhydrobenzoïne. Mais cette réaction, quoique appliquée également à l'obtention de l'homologue, l'éthylhydrobenzoïne, ne laissait pas soupçonner qu'en intervertissant l'ordre d'introduction des radicaux on obtiendrait les glycols stéréoisomères correspondants. Tout récemment encore, la même réaction a été effectuée par l'un de nous, en collaboration avec M. Roger (6), en employant le chlorure de benzylmagnésium et, là également, le glycol formé dans la réaction, la benzylhydrobenzoïne s'est montrée constituée par un seul des deux stéréoisomères possibles; toutefois tandis que dans les cas ci-dessus le sens du pouvoir rotatoire du stéréoisomère formé se trouvait l'inverse de celui de la benzoïne initiale, dans le cas de la benzylhydrobenzoïne le sens est le même.

Diverses circonstances nous ont conduits à étudier en commun quelques nouveaux cas dans lesquels on obtient à volonté des

(1) L'existence de ces deux stéréoisomères est liée à la nature asymétrique des deux atomes de carbone de la fonction glycol. Aussi l'observe-t-on également lorsqu'on fait R égal à R′ ou à R″. La seule particularité à signaler est que lorsque dans la formule (I) R égal R′ et que, dans la formule (III), R et R‴ sont égaux respectivement à R′ et R″, l'un des isomères peut exister sous deux formes inverses optiques tandis que l'autre est inactif par nature.

(2) Tiffeneau et Jeanne Lévy, *C. R. Ac. Sc.*, 1924, t. **178**, p. 1724.

(3) M. Tiffeneau et Jeanne Lévy, *Bull. Soc. Chim.*, 1925 t. **41**, p. 1371.

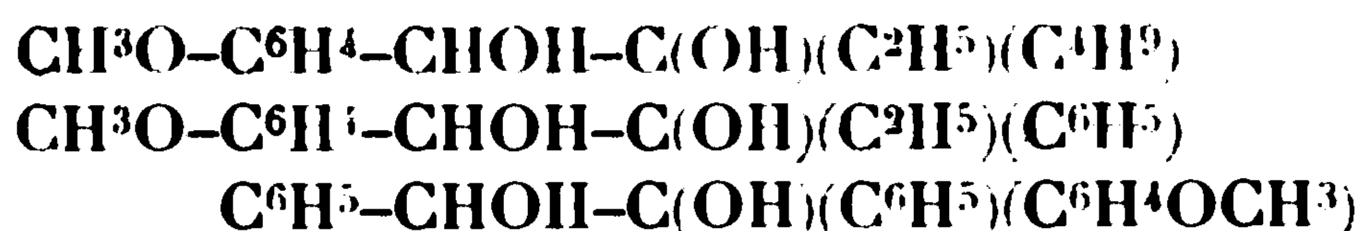
(4) P. Nicolle, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, t. **39**, p. 56.

(5) Mc Kenzie et Wren, *Journal chem. Society London*, 1910, t. **97**, p. 473.

(6) Mc Kenzie et Roger. *D. ch. G.* 1929, t. **62**, p. 272.

glycols stéréoisomères et nos résultats ont confirmé pleinement ceux signalés dans le mémoire de 1927; c'est cette étude qui fait l'objet du présent mémoire.

Nous avons pu en effet préparer trois nouveaux couples de glycols stéréoisomères racémiques dans lesquels nous avons fait intervenir pour la première fois le radical anisyle :



$$CH^3O-C^6H^4-CHOH-C(OH)(C^2H^5)(C^4H^9)$$
$$CH^3O-C^6H^4-CHOH-C(OH)(C^2H^5)(C^6H^5)$$
$$C^6H^5-CHOH-C(OH)(C^6H^5)(C^6H^4OCH^3)$$

Pour distinguer chacun des isomères, on les a arbitrairement désignés par les lettres α et β, en appelant α les isomères dans lesquels le premier radical introduit est celui dont le poids moléculaire est le plus faible et β ceux dans lesquels le radical introduit le premier est celui de poids moléculaire le plus élevé. L'étude de ces glycols au point de vue de leur déshydratation et des transpositions qui en résultent est actuellement en cours d'exécution dans nos laboratoires respectifs et sera publiée ultérieurement.

Les cétones alcools qui ont servi à préparer tous ces glycols ont ont été le plus souvent obtenus par action des dérivés organomagnésiens sur les amides des acides alcools.



$$Ar-CHOH-CONH^2 \xrightarrow{RMgBr} Ar-CHOH-CO-R$$

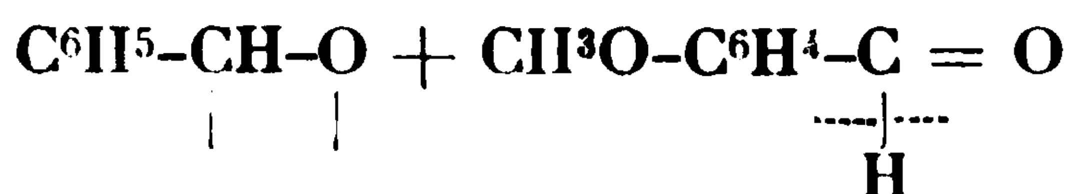
Dans un cas, celui de l'une des deux méthoxybenzoïnes, le phénylméthoxybenzoylcarbinol $C^6H^5-CHOH-CO-C^6H^4-OCH^3$, on a opéré par une réaction analogue à celle qui donne naissance à la benzoïne, à savoir en condensant, non plus deux molécules de benzaldéhyde, mais une molécule de benzaldéhyde et une d'anisaldéhyde.

Cette condensation aurait pu donner lieu à un mélange des deux méthoxybenzoïnes possibles :



(I) $CH^3OC^6H^4-CHOH-CO-C^6H^5$ (II) $C^6H^5-CHOH-CO-C^6H^4OCH^3$

En fait, comme l'avaient déjà constaté Ekecrantz et Ahlqwist, on n'obtient dans cette réaction qu'un seul produit qui est fusible vers 106° et qui répond sans aucun doute à la formule (II); en effet ce même produit a été obtenu par nous en faisant réagir le bromure de magnésium anisyle sur l'amide phénylglycolique; il fond également à 106° et le mélange des deux substances ne présente pas d'abaissement du point de fusion. D'autre part le produit I, préparé également par nous par action du bromure de magnésium phényle, fond à 100-101° et son point de fusion est abaissé lorsqu'on le mélange au produit II. Ainsi dans la condensation des aldéhydes benzoïque et anisique c'est l'hydrogène de ce dernier qui émigre vers la benzaldéhyde :



$$C^6H^5-CH-O + CH^3O-C^6H^4-C = O$$
H

C'est là une différence de comportement très curieuse dont l'étude mériterait d'être reprise sur divers autres couples d'aldéhydes cycliques.

I. — *r-Anisyl-1-phényl-2-butanediol-1.2.*

Syn. : *p-méthoxy-1-phényl-2-butanediol-1.2.*



$CH^3O-C^6H^4-CHOH-C(OH)(C^6H^5)CH^2CH^3$.

Isomères α et β.

Les deux glycols stéréoisomères s'obtiennent l'un, le dérivé α, en faisant réagir le bromure de magnésium phényle sur l'anisylpropionylcarbinol; l'autre, le dérivé β, par action du bromure de magnésium éthyle sur la méthoxybenzoïne préparée elle-même en faisant réagir le bromure de magnésium phényle sur l'amide méthoxyphénylglycolique.

Ces deux isomères ont pu être obtenus sous forme cristallisée et possèdent des points de fusion bien distincts. Leur mélange fond à un point inférieur au point de fusion le plus bas.

1° *Isomère α.*

Cet isomère a été préparé par action du bromure de magnésium phényle sur l'anisylpropionylcarbinol.

Préparation de l'anisylpropionylcarbinol ou p-méthoxyphényl-1-butanolone-1.2. — Cette cétone alcool s'obtient en faisant réagir dans un volume assez considérable d'éther anhydre (1 litre pour un atome de magnésium) une molécule d'amide *p*-méthoxyphénylglycolique avec huit molécules de bromure de magnésium éthyle; l'amide est peu soluble dans l'éther; aussi doit-on, après son addition, chauffer au bain-marie pendant 3 heures, et si possible, agiter mécaniquement le complexe qui se forme peu à peu. Après refroidissement on décompose par l'eau, on décante et on sèche la solution éthérée. Après distillation de l'éther il reste un résidu brun qui est rectifié plusieurs fois dans le vide. Le rendement ne dépasse pas 48 0/0 du rendement théorique calculé à partir de l'amide méthoxyphénylglycolique. Le *r*-anisylpropionylcarbinol bout à 175° sous 15 mm. de Hg. D = 1,11, n_D = 1,531. C'est une huile épaisse, jaune quand elle vient d'être distillée, mais qui s'altère peu à peu assez rapidement en passant par diverses colorations successives. Elle est assez soluble dans la plupart des solvants organiques. Elle réduit le nitrate d'argent ammoniacal et, plus difficilement la liqueur de Fehling.

Analyse. — Subst., 0gr,1548; CO^2, 0gr,3875; H^2O, 0gr,0992. — Trouvé : C 0/0, 68,3; H 0/0, 7,12. — Calculé : C 0/0, 68; H 0/0, 7,2.

La *semicarbazone*, qui s'obtient assez péniblement, est essorée sur une plaque poreuse et recristallisée dans un mélange de chloroforme et d'éther de pétrole. Introduite dans un tube capillaire et chauffée lentement elle fond à 220-222°.

L'*oxime*, plus facile à obtenir, se présente sous deux formes isomères. L'une, cristallisée dans un mélange de benzène et d'éther

de pétrole, fond à 128° sur l'acide sulfurique. L'autre, recristallisée dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, puis dans un mélange d'alcool et d'éther de pétrole, fond à 88-89°. Il a été impossible de transformer l'une de ces formes en l'autre.

Analyse de l'oxime fusible à 88°. — Subst. pesée, 0gr,0205. — Prise, 0gr,004. — 1 cm^3 HCl, = 0,002; N; HCl N/70: 1,42. — Trouvé : N 0/0, 6,9. — Calculé ; N 0/0, 6,7.

Action du bromure de magnésium phényle sur l'anisylpropionylcarbinol. — On fait réagir en milieu rigoureusement anhydre une molécule de cétone alcool sur 5 molécules de bromure de magnésium phényle. La réaction est assez vive. Il est bon cependant de prolonger l'ébullition de l'éther en chauffant au bain-marie pendant 2 h. Après refroidissement et décomposition par la glace et l'acide sulfurique dilué on décante l'éther. Après évaporation il reste un résidu qui spontanément se prend en masse sans qu'il soit besoin d'entraîner à la vapeur d'eau en vue d'éliminer le diphényle, celui-ci ne se formant qu'en quantité très minime si on a eu soin d'opérer la réaction magnésienne en milieu rigoureusement anhydre. On fait recristalliser le glycol successivement dans des mélanges benzène-éther de pétrole, puis d'alcool-éther de pétrole. Le rendement en glycol à partir de la cétone alcool est d'environ 30 0/0 du rendement théorique.

L'isomère α du *r*-anisyl-1-phényl-2-butanediol-1.2 se présente sous forme de fines aiguilles blanches, bien détachées, fusibles à 90°.

Analyse. — Subst., 0gr,1454; CO^2, 0gr,403; H^2O, 0gr,0936. — Trouvé : C 0/0, 75,6; H 0/0, 7,15. — Calculé : C 0/0, 75; H 0/0, 7, 35.

2° *Isomère* β.

Ce glycol a été préparé par action du bromure de magnésium éthyle sur le benzoylanisylcarbinol lui-même obtenu comme il est décrit ci-après.

Préparation du benzoylanisylcarbinol ou p-méthoxyphényl-1, phényl-2-éthanolone-1.2. — Ce cétol a déjà été préparé par Asahina et Terasaka (7) qui l'ont obtenu avec un rendement de 40 0/0 par action du bromure de magnésium phényle sur le nitrile *p*-méthoxyphénylglycolique et qui le décrivent fusible à 89°. Nous l'avons préparé comme suit. On fait réagir une molécule d'amide avec 5 molécules de bromure de magnésium phényle. Les précautions indispensables pour obtenir un bon rendement sont d'opérer avec un éther parfaitement sec et d'en employer un volume d'environ un litre pour 24 gr. de magnésium. Après l'addition de l'amide on chauffe 2 h. au bain-marie.

Après décomposition du complexe par l'eau acidulée glacée et séparation de la couche éthérée, l'évaporation de celle-ci laisse une huile épaisse qui, au bout de quelques jours, se prend le plus souvent en masse. La cétone-alcool brute, après essorage sur plaque poreuse, est recristallisée successivement dans un mélange d'alcool-éther, puis de chloroforme et d'éther de pétrole.

(7) Asahina et Terasaka, *J. Pharm. Soc. Japan*, 1923, t. 494, p. 219.

La cristallisation lente donne de gros cristaux légèrement jaunâtres et huileux. Une cristallisation par refroidissement du solvant donne un solide bien blanc, mais un peu pâteux. Le rendement en produit cristallisé est d'environ 25 0/0 du rendement théorique à partir de l'amide méthoxyglycolique. Ce cétol réduit le nitrate d'argent ammoniacal et la liqueur de Fehling.

Le *benzoylanisylcarbinol* fond à 100-101°. Sa *semicarbazone* s'obtient difficilement, elle est très peu soluble dans les solvants organiques; recristallisée dans le chloroforme elle fond à 206° au bloc Maquenne.

Son *oxime* s'obtient facilement; recristallisée dans l'alcool elle fond à 132° au bloc Macquenne.

Analyse (*microkjehldal*). — Subst. pesée : $0^{gr},056$. — Employé : $0^{gr},0112$, HCl N/70 : 3,03. — Trouvé : N 5,41 0/0. — Calculé : N 0/0, 5,44.

Action du bromure de magnésium éthyle sur le benzoylanisylcarbinol. — On fait réagir une molécule de cétone-alcool avec 5 molécules de bromure de magnésium-éthyle, la réaction est assez violente : après chauffage de 2 h. au bain-marie et un repos d'une nuit, on décompose le complexe obtenu; on sépare le liquide surnageant qu'on sèche et dont on distille l'éther.

Le résidu qui contient le glycol ne cristallise généralement pas spontanément, aussi entraîne-t-on à la vapeur pendant 8 h. Après ce traitement le glycol se prend en masse. On le fait recristalliser successivement dans le mélange alcool-éther de pétrole, puis benzène-éther de pétrole. Il est alors nettement cristallisé et incolore. Le rendement à partir de la cétone-alcool est d'environ 25 0/0.

Le *r*-anisyl-1-phényl-2-butanediol-1.2 (isomère β) fond à 112-113° au bain d'acide sulfurique. Après mélange à l'isomère α fusible à 90°, le point de fusion s'abaisse à 85°.

Analyse. — Subst., $0^{gr},152$; CO^2, $0^{gr},4152$: H^2O, $0^{gr},0998$. — Calculé : C 0/0, 74,5; H 0/0, 7,29. — Calculé : C 0/0, 75: H 0/0, 7,35.

II. — *r-Anisyl-1-éthyl-2-hexanediol-1.2.*

Syn. : *Paraméthoxyphényl-1-éthyl-2-hexanediol-1.2.*



$CH^3O-C^6H^4-CHOH-C(OH))C^2H^5)C^4H^9$

Isomères α et β.

Les deux formes isomères de ce glycol ont été préparées, l'une par action du bromure de magnésium-butyle sur l'anisylpropionylcarbinol, l'autre par action du bromure de magnésium-éthyle sur l'anisylpentanoylcarbinol obtenu en faisant réagir le bromure de magnésium butyle sur l'amide paraméthoxyphénylglycolique.

1. *Isomère α.*

On fait réagir 5 molécules de bromure de magnésium-butyle en milieu éthéré anhydre sur une molécule de l'anisylpropionylcarbinol préparé comme il a été décrit plus haut. La réaction est

vive ; on la prolonge en maintenant au bain-marie l'ébullition de l'éther. Après refroidissement on décompose de la façon habituelle puis on entraîne à la vapeur d'eau. Le glycol non entraîné est isolé par épuisement à l'éther. Après évaporation de l'éther le résidu se prend peu à peu en masse. Le *r*-anisyl-1-éthyl-2-hexanediol-2 recristallisé dans l'éther de pétrole constitue une poudre blanche fusible à 74°.

Analyse. — Subst., 0gr,1842; CO^2, 0gr,3475; H^2O, 0gr,115. — Trouvé : C 0/0 70,6; H 0/0, 9,52. — Calculé : C 0/0, 71,43; H 0/0, 9,53.

2. *Isomère β.*

Ce glycol est obtenu par action de bromure de magnésium éthyle sur l'anisylpentanoylcarbinol.

Préparation du r-anisylpentanoylcarbinol. — Ce produit est obtenu par action de 4 molécules du bromure de magnésium-butyle sur l'amide *p*-méthoxyphénylglycolique (1 molécule). C'est un produit huileux de couleur jaunâtre qui distille à 204-208° sous 24 mm.

Action du bromure de magnésium-éthyle sur le r-anisylpentanoylcarbinol. — On fait réagir 4 molécules de bromure de magnésium-éthyle sur une molécule de cétone-alcool. On termine la réaction en chauffant au bain-marie pendant 3 heures. Le complexe est décomposé selon les règles habituelles. Le résidu se prend en masse spontanément. Recristallisé dans l'éther de pétrole il fond à 65°5-66°5.

Analyse. — Subst., 0gr,1598; CO^2, 0gr,4178; H^2O, 0gr,1360. — Trouvé : C 0/0, 71,3; H 0/0, 9,45. — Calculé : C 0/0, 71,43; H 0/0, 9,45.

III. *r-Anisylhydrobenzoïne.*

Syn. *Diphényl-1.2-anisyl-2-éthanediol-2.*



C^6H^5-CHOH-C(OH)(C^6H^5)$C^6H^4OCH^3$

Isomères α et β.

Ces deux glycols s'obtiennent, l'un le dérivé α en faisant agir le bromure de magnésium-anisyle sur la *r*-benzoïne (8), l'autre le dérivé β dans l'action du bromure de magnésium-phényle sur le phényl-*p*-méthoxybenzoylcarbinol préparé lui-même comme il sera exposé ci-après par condensation des aldéhydes benzoïque et anisique.

1. *Isomère α.*

Cet isomère a été préparé par Tiffeneau et Orékhoff en faisant réagir le bromure de magnésium-anisyle sur la *r*-benzoïne; il est décrit fusible à 197-198° et donnant avec l'acide sulfurique concentré une coloration jaune brun. Nous avons répété cette opération et obtenu un glycol plus pur qui, recristallisé dans l'alcool, forme des aiguilles fusibles à 203-204°; par déshydratation par l'acide sulfurique à 50° ce glycol se transforme en anisyldésoxybenzoïne

(8) TIFFENEAU et ORÉKHOFF, *Bull. Soc. Chim.*, 1921 (4), t. **29**. p. 452.

fusible à 85-86° et analogue à celle obtenue par déshydratation de l'isomère. β

2. *Isomère* β.

Ce glycol a été préparé par l'action du bromure de magnésium phényle sur le phényl-*p*-méthoxybenzoylcarbinol obtenu lui-même par condensation des aldéhydes benzoïque et anisique.

Préparation du phényl-p-méthoxybenzoylcarbinol (*méthoxylbenzoïne*). — Ekecrantz et Ahlqvist (9) ont obtenu ce cétol appelé par eux benzanizoïne en condensant les aldéhydes benzoïque et anisique. Nous avons repris cette réaction en tenant compte des conditions expérimentales signalées par Staudinger pour la condensation des aldéhydes cycliques. Toutefois comme la condensation des aldéhydes benzoïque et anisique peut ne pas s'effectuer exactement comme dans les expériences de Staudinger (10) nous décrirons ci-après le mode opératoire détaillé. On dissout 24 gr. de cyanure de potassium dans 184 cc. d'eau, et 232 cc. d'alcool et on verse un mélange de 80 gr. de benzaldéhyde et 104 gr. d'anisaldéhyde, on chauffe pendant 80 minutes au bain-marie, on laisse refroidir; il se sépare une huile jaune qu'on décante et qu'on amorce avec un cristal de méthoxybenzoïne. Après un séjour de 5 heures à la glacière on obtient une masse solide (96 gr.) qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool (rendement 76 gr.).

Le *r*-phényl-*p*-méthoxybenzoylcarbinol C^6H^5-CHOH-CO-$C^6H^4OCH^3$ cristallise dans l'alcool en rosettes formées d'aiguilles incolores fusibles à 105°,5-106°,5.

Analyse. — Subst., 0gr,1458; CO^2, 0gr,398; H^2O, 0gr,0774. — Trouvé: C 0/0, 74,4; H 0/0, 5,9. — Calculé : C 0/0, 74,3; H 0/0, 5,8.

La semicarbazone cristallise dans l'alcool éthylique en aiguilles fusibles à 185-186°.

Analyse. — Subst., 0gr,1562; CO^2, 0gr,368 : H^2O, 0gr,085. — Trouvé: C 0/0, 64,2; H 0/0, 6,1. — Calculé : C 0/0, 64,2; H 0/0, 5,7.

La phénylhydrazone cristallise dans l'alcool éthylique en croûtes ou en aiguilles jaunâtres et fond à 149°,5-150°,5.

Analyse. — Subst., 0gr,156; CO^2, 0gr,4338: H^2O, 0gr,819. — Trouvé : C 0/0, 75,8 ; H 0/0, 5,9. — Calculé : C 0/0, 75,8; H 0/0, 5,9. — Calculé : C 0/0, 75,9; H 0/0, 6,1.

(9) Ekecrantz et Ahlqvist, *Arkiv. Kem. Min. géol.*, 1908, t. **3**, N° 13, p. 1. Une même méthoxybenzoïne fusible à 108° et de constitution certaine a été préparée par Meisenheimer et Jochelson à partir de C^6H^5-CHBr-CO-$C^6H^4OCH^3$ (*Lieb. Ann.*, 1007, t. **355**, p. 292), ainsi que par Greene et Robinson en condensant la benzaldéhyde avec le dérive benzoylé du nitrile *p*-méthoxyphénylglycolique. L'identité de ces divers produits qui n'a pas toujours été établie directement, se trouve maintenant prouvée d'une part, par la synthèse magnésienne que nous avons effectuée et qui consiste à faire agir le bromure de magnésium-anisyle sur l'amide phénylglycolique (rendement médiocre : 0gr,50 de méthylbenzoïne pour 5 gr. d'amide), d'autre part par comparaison avec la méthoxybenzoïne isomère C^6H^5-CO-CHOH-C^6H^4-OCH^3 décrite ci-dessus et dont le point de fusion est nettement différent.

(10) Staudinger, *D. ch. G.*, 1913, t. **46**, p. 3535.

L'oxime tend à se séparer à l'état huileux; elle cristallise en aiguilles dans un mélange de benzène et de pétrole léger et fond à 136-138°.

Analyse. — Subst. 0gr,1314; CO^2, 0gr,3396; H^2O, 0gr,0724. — Trouvé : C 0/0, 70,5; H 0/0, 6,2. — Calculé : C 0/0, 70,0; H 0/0, 5,9.

Oxydation du phényl-p-méthoxybenzoylcarbinol : obtention du 4-méthoxybenzile. — L'oxydation par l'acide nitrique concentré n'ayant pas donné de résultats satisfaisants nous avons recouru à l'action oxydante du sulfate de cuivre à chaud en présence de pyridine (28 gr.) et d'eau (10 cc.). Après deux heures d'agitation mécanique la solution est acidulée par HCl dilué. Il se sépare 4gr,5 d'un produit solide qu'on fait cristalliser dans l'alcool éthylique.

Le 4-méthoxybenzile C^6H^5-CO-CO-$C^6H^4OCH^3$ forme des rosettes d'aiguilles jaune pâle fusibles à 62-63°.

Analyse. — Subst, 0gr,1525; CO^2, 0gr,4174; H^2O, 0gr,0706. — Trouvé : C 0/0, 74,7; H 0/0, 5,2. — Calculé : C 0/0, 75,0; H 0/0, 5,0.

Action du bromure de magnésium-phényle sur le phényl-p-méthoxy-benzoylcarbinol : obtention de la r-anisylhydrobenzoïne (isomère β).

On fait réagir 10 gr. de cétol (1 mol.) sur un excès (6 mol. 1/2) de dérivé magnésien obtenu à partir de 42 gr. de bromobenzène. On opère comme d'habitude et, après décomposition par la glace et l'acide sulfurique dilué, on entraîne à la vapeur d'eau le produit de la réaction pour éliminer le diphényle. Le produit non entraîné est recristallisé dans un mélange de benzène et de pétrole léger (rendement 8 gr.).

L'anisylhydrobenzoïne (1.2-diphényl-1-anisyl-éthanediol-1.2) isomère β cristallise en flocons lisses fusibles à 155-156° ; après mélange à l'isomère α décrit plus haut et fusible à 203-204° le point de fusion s'abaisse.

Analyse. — Subst., 0gr,1434; CO^2, 0gr,4126; H^2O, 0gr,0802. — Trouvé : C 0/0, 78,5, H 0/0, 6,2. — Calculé : C 0/0, 78,7; H 0/0, 6,3.

L'acide sulfurique concentré donne avec cet isomère β une coloration vert brun; l'acide sulfurique à 50 0/0 le transforme à chaud en anisyldésoxybenzoïne fusible à 85-86° identique au produit formé dans les mêmes conditions par l'isomère α.

N° 49. — Sur les glycérides mixtes de l'acide salicylique. IIIe Partie; par M. V. HUMNICKI et Mlle J. LUNKIEWICZ.

(26.2.1929.)

Modes d'obtention des sels des acides gras supérieurs.

Il est préférable de préparer les sels de sodium des acides gras supérieurs de la manière suivante (1) : Dans une solution alcoolique

(1) F. Guth, *D. ch. G.*, t. 44, p. 90.

d'acide on ajoute une quantité calculée d'éthylate de sodium et ensuite on chauffe pendant une 1/2 heure au B.-M. On filtre minutieusement à la trompe le savon produit, on le sèche d'abord sur une plaque de porcelaine poreuse, ensuite dans l'exsiccateur, sous le vide.

Les sels d'argent de ces acides peuvent être préparés de cette manière (2) : dans une solution alcoolique à 2-4 0/0 d'acide, on ajoute de l'ammoniaque aqueuse ($d =$ environ 0,9) et du nitrate d'argent sous la forme d'une solution alcoolique chaude en quantité répondant à une molécule. Au bout de 2-3 heures, on filtre le précipité, on le sèche d'abord sur une plaque de porcelaine, ensuite à 50°.

Sur des sels obtenus par ce mode, la lumière n'a pas d'action.

Synthèse des glycérides.

Ces dernières années, Emile Fischer (3) avec ses collaborateurs ont accompli la synthèse des glycérides des acides gras supérieurs en agissant sur l'acétone glycérine, obtenue par lui (4), avec les chlorures d'acides correspondants et en décomposant ces corps par l'acide chlorhydrique concentré.

J'ai préparé les glycérides mixtes en traitant par les sels d'argent ou de sodium des acides les éthers correspondants de la dichlorhydrine. Le mode général d'obtention consistait à traiter le β-monosalicylate de la dichlorhydrine par le sel d'argent ou de sodium d'un acide gras en proportion convenable ou à traiter l'éther d'un acide gras et de la dichlorhydrine par un sel de l'acide salicylique.

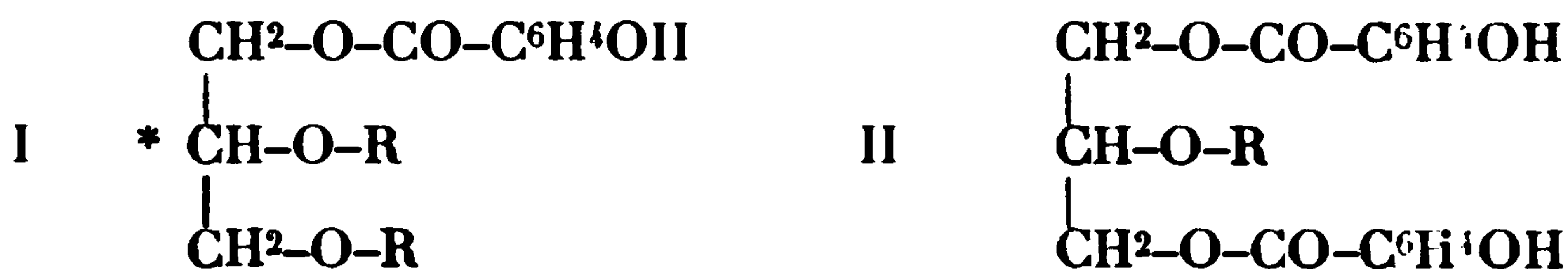
Le chauffage a duré 8 heures environ à la température 135-140°. D'abord cette opération a été accomplie dans des ballons soudés ou dans des tubes scellés, ensuite dans des ballons munis d'une soupape de Bunsen.

Après le chauffage, la masse fondue a été épuisée avec de l'éther, l'extrait éthéré, après la filtration, a été lavé plusieurs fois avec une solution faible de carbonate de sodium, ensuite desséché sur du sulfate de sodium fondu. L'éther est chassé par distillation et le résidu est rectifié dans le vide ou cristallisé selon les propriétés du glycéride.

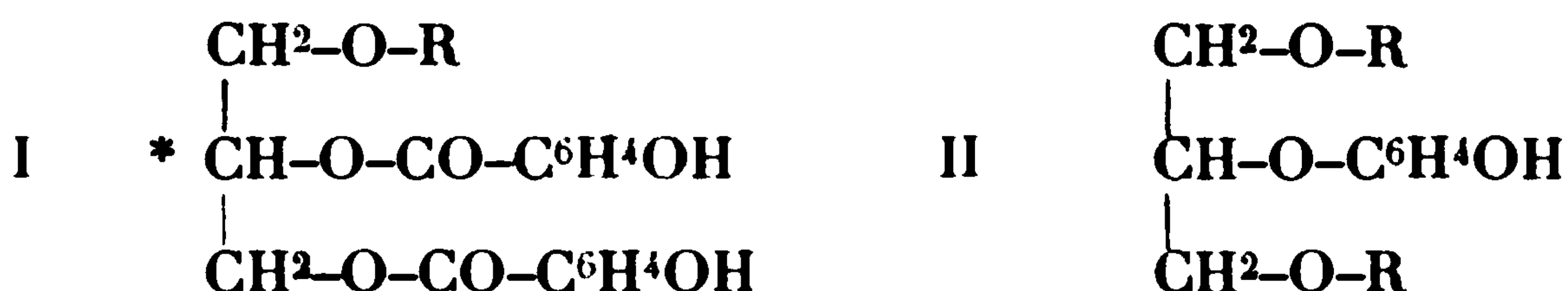
Le chauffage avec les sels d'argent ne conduit pas toujours au but, car, comme l'ont déjà remarqué Ad. Grün et R. Limpächer (5) et comme j'ai pu le constater moi-même, il se forme parfois d'autres composés ayant les propriétés des glycérides ou de leurs éthers ainsi que des corps plus compliqués tels que peut être la distéaryl-diglycérine $(C^{17}H^{35}OCO.CH^2CHOH.CH^2)^2O$ et l'acide stéarique et le chlorure du métal.

(2) S. G. Whitby, *Chem. Soc.*, t. **129**, p. 1158.
(3) E. Fischer, Max Bergmann et H. Bärwind, *D. ch. G.*, 1920, t. **53**, p. 1589.
(4) Emile Fischer, *D. ch. G.*, 1895, t. **28**, p, 1869.
(5) Ad. Grün u. R. Limpächer, *D. ch. G.*, 1926, t. **59**, p. 690.

Parmi les glycérides de l'acide salicylique renfermant un reste d'acide salicylique et deux restes d'acide gras (en cas de substitution seulement avec un acide) deux isomères sont possibles selon les formules où R désigne un résidu d'acide :



De même, les glycérides dans la composition desquels entrent un résidu d'acide gras et deux résidus d'acide salicylique existent sous forme de deux isomères :



Dans ce mémoire, je donne seulement la description des composés β c'est-à-dire ceux qui ont un résidu d'acide salicylique ou d'acide gras dans la position β.

Une série correspondante de glycérides, ainsi que d'autres dérivés de la glycérine, savoir : α-monohalogènehydrines et α.β-dihalogènehydrines renferment un atome asymétrique de carbone.

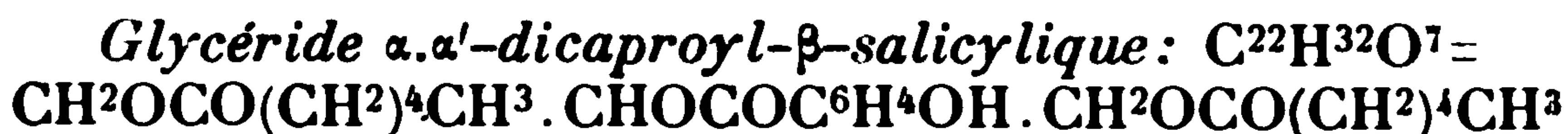
Dans la littérature chimique il ne se trouve pas, que je sache, des indications sur les propriétés optiques de ces composés, du reste bien étudiés. Je puis constater que l'α-monochlorhydrine ainsi que les éthers de la glycérine, obtenus par moi sont également optiquement inactifs.

Glycéride α.α'-diisovaléryl-β-salicylique : $C^{20}H^{28}O^{7}$ = $CH^2OCOCH^2CH=(CH^3)^2.CHOCOC^6H^4OH.CH^2OCOCH^2CH=(CH^3)^2$

Ce glycéride a été obtenu par le chauffage de 2,5 parties de β-salicylate d'α.α'-dichlorhydrine avec 4 parties d'isovalérate d'argent à 138-140° pendant 8 heures. Après une distillation dans le vide trois fois répétée sous une pression de 12 mm. on a recueilli une fraction exempte de chlore avec un point d'ébullition de 237-238°.

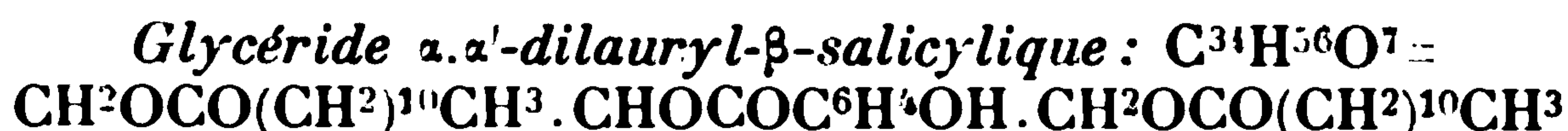
C'est un liquide peu mobile, insoluble dans l'eau.

Analyse. — Matière : 0gr,1634; CO^2, 0gr,3791 ; H^2O, 0gr,1081. — Trouvé : C 0/0, 63,25; H 0/0, 7.35. — Calculé pour $C^{20}H^{28}O^{7}$: C 0/0, 63,16; H 0/0, 7.36. n_D^{20} = 1,488; d_{20} = 1,138. Réfraction moléculaire. — Calculé : 96,09. — Trouvé : 96,19.


Glycéride α.α'-dicaproyl-β-salicylique: $C^{22}H^{32}O^{7}$ =
$CH^{2}OCO(CH^{2})^{4}CH^{3}.CHOCOC^{6}H^{4}OH.CH^{2}OCO(CH^{2})^{4}CH^{3}$

Ce composé a été préparé en chauffant 2,5 parties de β-salicylate de α.α'-dichlorhydrine avec du caproate d'argent. Après trois distillations dans le vide on a obtenu une fraction bouillant à 256-257° sous 12 mm.

Analyse. — Matière : 0gr,1697; CO², 0gr,4030; H²O, 0gr,1200. — Trouvé: C 0/0. 64,76; H 0/0, 7,86. — Calculé pour C²²H³²O⁷ : C 0/0 64,74; H 0/0, 7,84. — n_D^{20} = 1,4878; d_{20} = 1,097. Réfraction moléculaire. — Calculé : 106,33. — Trouvé : 107,07.


Glycéride α.α'-dilauryl-β-salicylique : $C^{34}H^{56}O^{7}$ =
$CH^{2}OCO(CH^{2})^{10}CH^{3}.CHOCOC^{6}H^{4}OH.CH^{2}OCO(CH^{2})^{10}CH^{3}$

Cet éther a été obtenu par le chauffage de 2,5 parties de β-salicylate de α.α'-dichlorhydrine avec 6,4 p. de laurate d'argent. C'est une substance cristalline, insoluble dans l'eau; recristallisée deux fois dans de l'alcool éthylique et deux fois dans de l'alcool méthylique elle a son point de fusion à 52-53°.

Analyse. — Matière : 0gr,1280; CO², 0gr,3335; H²O, 0gr,1132. — Trouvé : C 0/0, 71,04; H 0/0, 9,83. — Calculé pour C³⁴H⁵⁶O⁷ : C 0/0, 70,84; H 0/0, 9,72.


Glycéride α.α'-dimyristyl-β-salicylique : $C^{38}H^{64}O^{7}$ =
$CH^{2}OCO(CH^{2})^{12}CH^{3}.CHOCOC^{6}H^{4}OH.CH^{2}OCO(CH^{2})^{12}CH^{3}$

a été obtenu en chauffant un mélange de 2,5 p. de β-salicylate d'α.α'-dichlorhydrine avec 6,8 p. de myristate d'argent. Ce corps recristallisé deux fois dans de l'alcool éthylique et une fois dans de l'alcool méthylique, forme des aig. fusibles à 55-57°.

Analyse. — Matière : 0gr,1228; CO², 0gr,3253; H²O, 0gr,1132. — Trouvé C 0/0, 72,24; H 0/0, 10,2. — Calculé pour C³⁸H⁶⁴O⁷ : C 0/0, 72,16; H 0/0, 10,13.

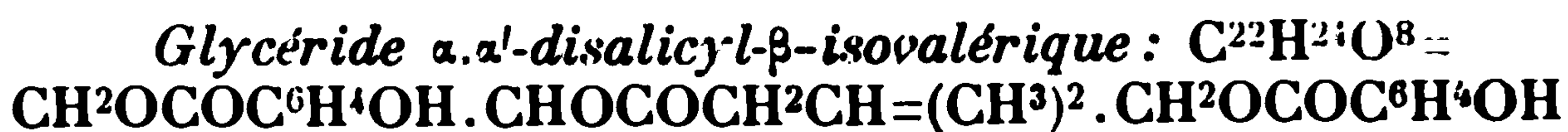
J'ai préparé aussi un glycéride α.α'-dioléique-β-salicylique, que je n'ai pas étudié de plus près. C'est un liquide huileux, d'une grande viscosité, qui donne avec du brome un dérivé cristallin.

GLYCÉRIDES CONTENANT DEUX RÉSIDUS D'ACIDE SALICYLIQUE


Glycéride α.α'-disalicyl-β-acétique : $C^{19}H^{18}O^{8}$ =
$CH^{2}OCOC^{6}H^{3}OH.CHOCOCH^{3}.CH^{2}OCOC^{6}H^{4}OH$

Quand on chauffe 12 gr. (1 mol.) d'acétate de dichlorhydrine avec 24 gr. (plus de 2 mol.) de salicylate de sodium pendant 6 heures à 127-130° il se forme alors le glycéride susmentionné. La masse réactionnelle traitée par de l'éther et de l'eau et transportée dans un entonnoir forme une couche cristalline, qui, après filtration et 2-3 recristallisations dans de l'alcool éthylique fond à 96-97°.

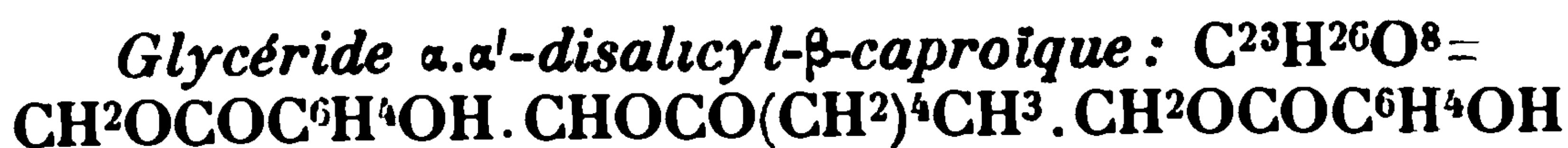
Analyse. — Matière : 0gr,1643; CO², 0gr,3665; H²O, 0gr,07. — Trouve C 0/0, 60,95; H 0/0, 4,81. — Calculé pour C¹⁹H¹⁸O⁸ : C 0/0, 60,84 : H 0/0, 4,76


Glycéride α.α'-disalicyl-β-isovalérique : $C^{22}H^{24}O^{8}$ =
$CH^{2}OCOC^{6}H^{4}OH.CHOCOCH^{2}CH=(CH^{3})^{2}.CH^{2}OCOC^{6}H^{4}OH$

J'ai obtenu ce composé en chauffant de l'isovalérate d'α.α'-dichlorhydrine (1 mol.) avec du salicylate d'argent (2 mol.). Après deux cristallisations dans de l'alcool éthylique, on obtient des aig. fondant à 52-53°.

Ce composé grâce à l'amabilité de M. le Prof. J. Zaleski a été soumis dans le Laboratoire de Chimie pharmaceutique à l'analyse élémentaire par le procédé d'analyse microchimique. Les résultats obtenus s'accordent parfaitement avec le calcul.

Analyse. — Matière : $5^{mgr},866$; CO^{2}, $13^{mgr},229$; $H^{2}O$, $2^{mgr},945$. — Trouvé : C 0/0, 63,45; H 0/0, 5,79. — Calculé pour $C^{22}H^{24}O^{8}$: C 0/0, 63,46; H 0/0, 5.77. — Matière : $4^{mgr},496$; CO^{2}, $11^{mgr},479$; $H^{2}O$, $2^{mgr},559$. — Trouvé : C 0/0, 63,30; H 0/0, 5,79.


Glycéride α.α'-disalicyl-β-caproïque : $C^{23}H^{26}O^{8}$ =
$CH^{2}OCOC^{6}H^{4}OH.CHOCO(CH^{2})^{4}CH^{3}.CH^{2}OCOC^{6}H^{4}OH$

Ce composé a été préparé par action de 2 p. de l'éther caproïque de la dichlorhydrine sur 5 p. de salicylate d'argent. Après avoir distillé 3 fois dans ie vide le produit brut on a obtenu une fraction exempte de chlore ayant son point d'ébullition à 268-270° sous 12 mm.

L'exaltation de ce dernier nombre s'explique vraisemblablement par une petite quantité d'impureté quelconque que l'on n'a pas pu éloigner par la distillation fractionnée dans le vide.

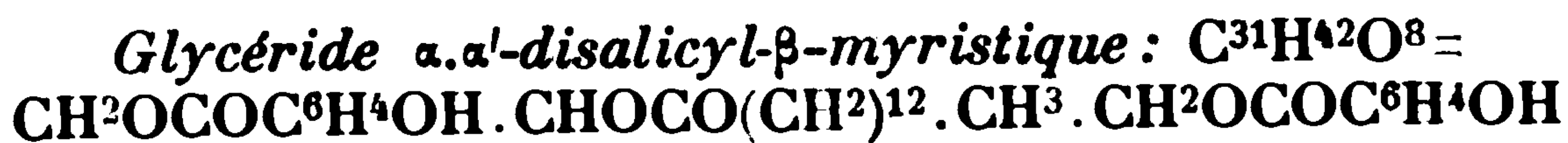
Analyse. — Matière : $0^{gr},1808$; CO^{2}, $0^{gr},4238$; 38; $0^{gr},1002$. — Trouvé : C 0/0, 63,92; H 0/0, 6,14. — Calculé pour $C^{23}H^{26}O^{8}$: C 0/0, 64,18; H 0/0, 6,04. — $n_{D}^{20} = 1,525$; $d_{18} = 1,191$. Réfraction moléculaire. — Calculé : 108,87. — Trouvé : 110,48.


Glycéride α.α'-disalicyl-β-laurique : $C^{29}H^{38}O^{8}$

En chauffant 1 p. de β-laurate d'α.α'-dichlorhydrine avec 2 p. de salicylate d'argent, prend naissance le glycéride indiqué.

Comme les analyses de ce composé n'ont pas donné des résultats satisfaisants on a soumis ce produit à la distillation sous une pression très basse aux environs de $0^{mm},5$ à l'aide d'une pompe à huile. Le produit huileux purifié de cette manière possède $d_{20} = 1,118$; $n_{D}^{20} = 1,507$, d'où résulte la réfraction moléculaire 136,81 tandis que R. M. calculé est 136,58.

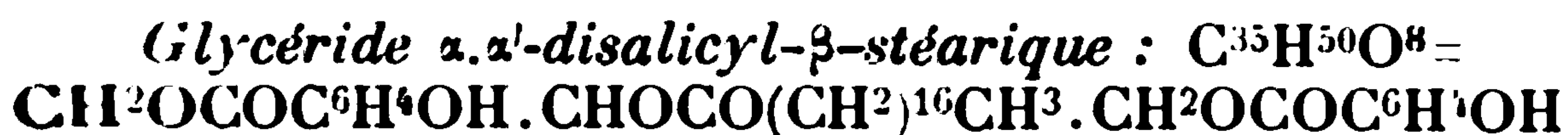
Analyse. — Matière : $0^{gr},1430$; CO^{2}, $0^{gr},3530$; $H^{2}O$, $0^{gr},097$. — Trouvé C 0/0, 67,36; H 0/0, 7.60. — Calculé pour $C^{29}H^{38}O^{8}$: C 0/0, 67,70; H 0/0, 7,39


Glycéride α.α'-disalicyl-β-myristique : $C^{31}H^{42}O^{8}$ =
$CH^{2}OCOC^{6}H^{4}OH.CHOCO(CH^{2})^{12}.CH^{3}.CH^{2}OCOC^{6}H^{4}OH$

Ce composé a été obtenu par le chauffage de 2 p. de l'éther myristique de i'α.α'-dichlorhydrine avec 4,5 p. de salicylate d'argent. Le produit brut recristallisé deux fois dans de l'alcool éthy-

lique et deux fois dans de l'alcool méthylique donne des cristaux qui fondent à 34-35°.

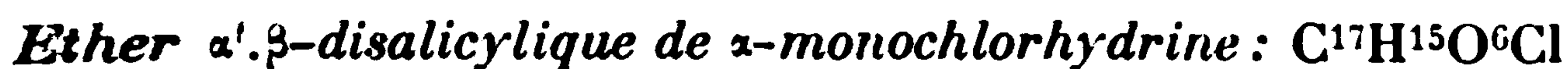
Analyse. — Matière : 0gr,1490; CO^2, 0gr,3751; H^2O, 0gr,1024. — Trouvé : C 0/0, 68,64; H 0/0, 7,64. — Calculé pour $C^{31}H^{44}O^8$: C 0/0, 68,63; H 0/0, 7.75.



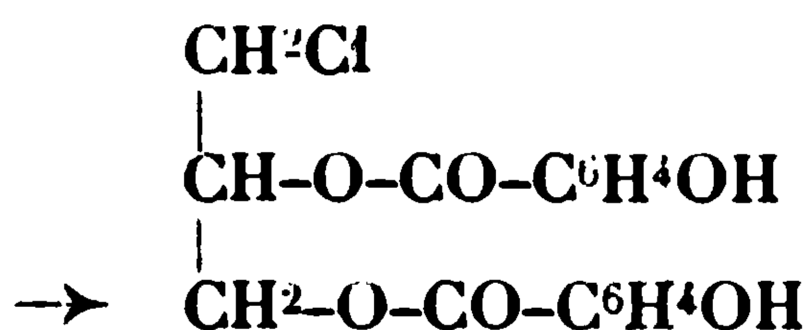
Glycéride α.α'-disalicyl-β-stéarique : $C^{35}H^{50}O^8$ = $CH^2OCOC^6H^4OH.CHOCO(CH^2)^{16}CH^3.CH^2OCOC^6H^4OH$

Cet éther provient de l'action, dans les conditions habituelles, de 2 p. du stéarate de l'α.α'-dichlorhydrine sur 2,5 p. de salicylate d'argent. Après une cristallisation dans l'alcool méthylique et deux cristallisations dans de la ligroïne, on obtient des cristaux fusibles à 42-44°.

Analyse. — Matière : 0gr,0978; CO^2, 0gr,2514; H^2O, 0gr,0746. — Trouvé : C 0/0, 70,11; H 0/0, 8,48. — Calculé pour $C^{35}H^{50}O^8$: C 0/0, 70,23; H 0/0, 8,36.



Ether α'.β-disalicylique de α-monochlorhydrine : $C^{17}H^{15}O^6Cl$



CH^2Cl
|
$CH\text{-}O\text{-}CO\text{-}C^6H^4OH$
|
→ $CH^2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C^6H^4OH$

Comme la monochlorhydrine « doublement puriliée » en usage dans le commerce n'est pas un produit homogène, j'ai préparé ce composé en traitant l'épichlorhydrine par de l'acide sulfurique étendue selon les indications de MM. E. Fourneau et J. Ribas y Marquès (6).

Ce glycéride a été obtenu par l'action du chlorure brut de l'acide salicylique (1 mol.) sur l'α-monochlorhydrine (plus de 2 mol.) à la température ordinaire. Vers la fin de la réaction on a chauffé la masse réactionnelle au B.-M. jusqu'au moment où le gaz chlorhydrique a cessé de se dégager. La réaction terminée, on a épuisé la masse avec de l'éther et on a lavé l'extrait éthéré avec de l'eau, ensuite avec une solution faible de carbonate de sodium. Après la distillation de l'éther il reste un liquide huileux qui, dissous dans de l'alcool éthylique et laissé dans un endroit froid, le jour suivant, produit des cristaux. Cette substance recristallisée trois fois dans de l'alcool éthylique dépose des cristaux fondant à 82-83°.

Le dosage du chlore (méthode Stepanow) de ce composé a donné 10,4 0/0 Cl, tandis que le calcul exige pour $C^{17}H^{15}O^6Cl$ 10,12 0/0 Cl.

L'éther obtenu contient un carbone asymétrique dans la position β, toutefois sa solution éthérée n'a aucune action sur la lumière polarisée.

Il s'est donc formé dans ce cas sans aucun doute de l'éther disalicylique malgré les expériences analogues de Ad. Grün et de Skopnik (7) faites dans la série grasse. Ces auteurs, en chauffant

(6) *Bull. Soc. chim.*, 1926, t. **39**, p. 699.
(7) *D. ch. G.*, t. **42**, p. 3753.

les chlorures d'acide laurique ou stéarique avec l'α-monochlorhydrine ont obtenu respectivement du monolaurate ou du monostéarate de α-monochlorhydrine.

De cet éther j'ai préparé un glycéride cristallin α-stéaryl-α'β-disalicylique qui, cependant, n'a pas encore été étudié ainsi que le glycéride α-salicyl-α'.β-distéarique.

RÉSUMÉ (IIIe partie).

Ce travail indique les modes d'obtention des sels d'acides gras supérieurs, puis il donne la description de la méthode générale pour préparer les glycérides, méthode utilisée par l'auteur pour arriver à les obtenir. Puis le travail note les résultats des analyses des monosalicylates de glycérine suivants : diisovalérique, dicaproylique, dilaurique, dimyristique ainsi que des disalicylates de glycérine : acétique, isovalérique, caproylique, laurique, myristique et stéarique. Enfin on trouve l'étude de l'éther disalicylique de l'α-monochlorhydrine.

(Laboratoire chimique de la Chaire de Chimie de l'Institut Stomatologique d'Etat, à Varsovie, Pologne.)

N° 50. — Sur les systèmes conjugués. Facteurs perturbateurs du champ de valence. Ve note. Action des substances à méthylène actif sur les carbindogénides; par M. V. IONESCU et A. GEORGESCU.

(13.3.1929.)

Dans des recherches antérieures, l'un de nous (1) a montré que les propriétés chimiques d'une substance sont modifiées sous l'action des différents substituants greffés sur la molécule, et que à cette modification correspond aussi une modification dans la structure du champ de valence.

Pour mettre en évidence ces faits on a poursuivi, entre autres, la variation des propriétés additives d'un système conjugué, dans le cas des carbindogénides, en fonction des différents groupements, coordinatifs non saturés, groupés autour de lui.

Le résultat de cette étude a permis d'arriver aux conclusions suivantes :

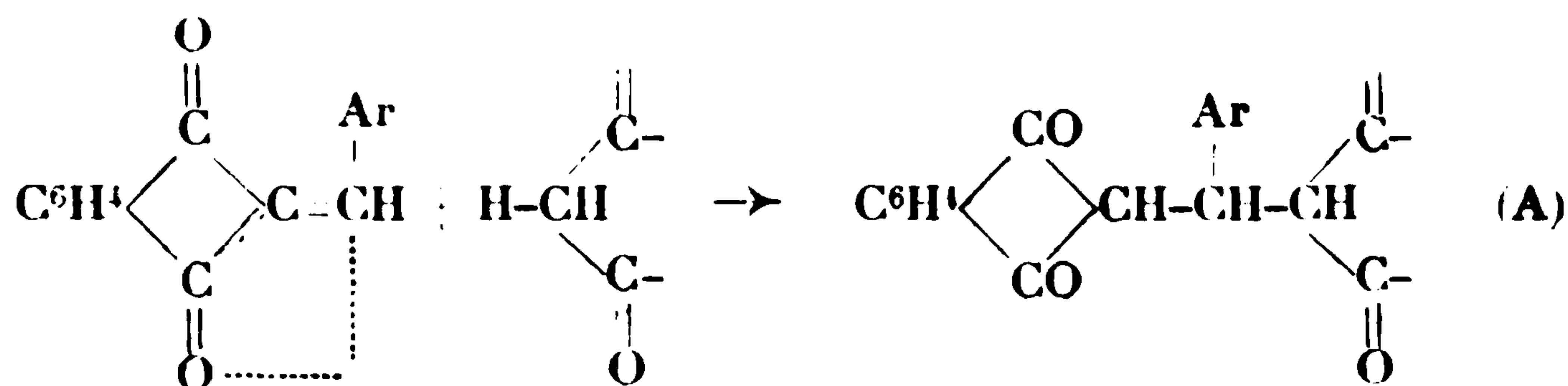
1° *Le caractère additif des différents carbindogénides est modifié dans la mesure où croît l'effet perturbant des différents substituants gréffés sur le noyau phénylique.*

2° *Pour le même système conjugué et les mêmes facteurs perturbateurs, la modification des propriétés additives du système conjugué dépend aussi de la nature et de la structure du corps additionné.*

(1) M. IONESCU, *Bull. Soc. Sc. Cluj*, 1927, t. 3, p. 367; *Central Blatt.*, 1928, t. 1, p. 694.

Au point de vue expérimental ces études ont été le résultat de l'étude de l'action des substances à méthylène actif (éther malonique et acétylacétique, acétylacétone, indanedione, diméthyldihydrorésorcine, phényl-méthyle-pyrazolone, biindone, etc.) sur les carbindogénides.

La réaction générale qui exprime la formation des produits d'addition dans ces cas peut être représentée d'une manière tout à fait générale, conformément à :

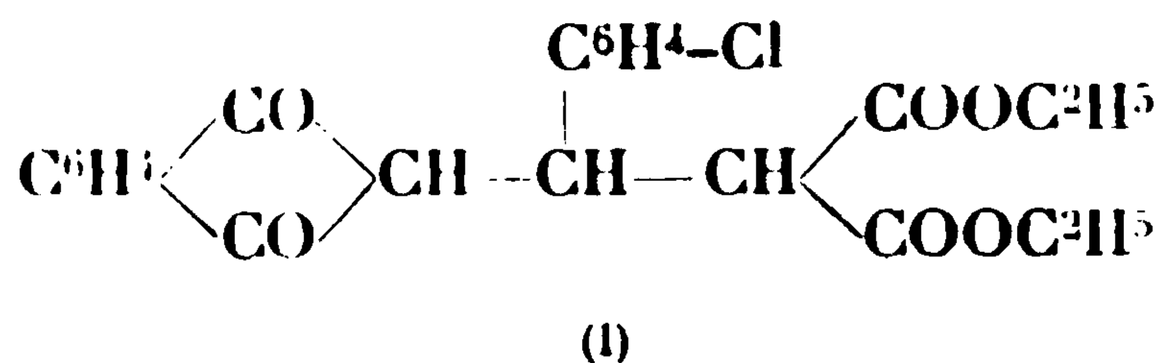


Le présent travail a pour but d'apporter une nouvelle contribution aux études exposées ci-dessus. Nous nous proposons d'étudier l'action de l'éther malonique, de la diméthyldihydrorésorcine et et de la phénylméthylpyrazolone sur les trois chlorobenzylidène-indanediones isomères, en vue d'établir l'effet de la greffe du chlore sur la modification du caractère additif du carbindogénide initial.

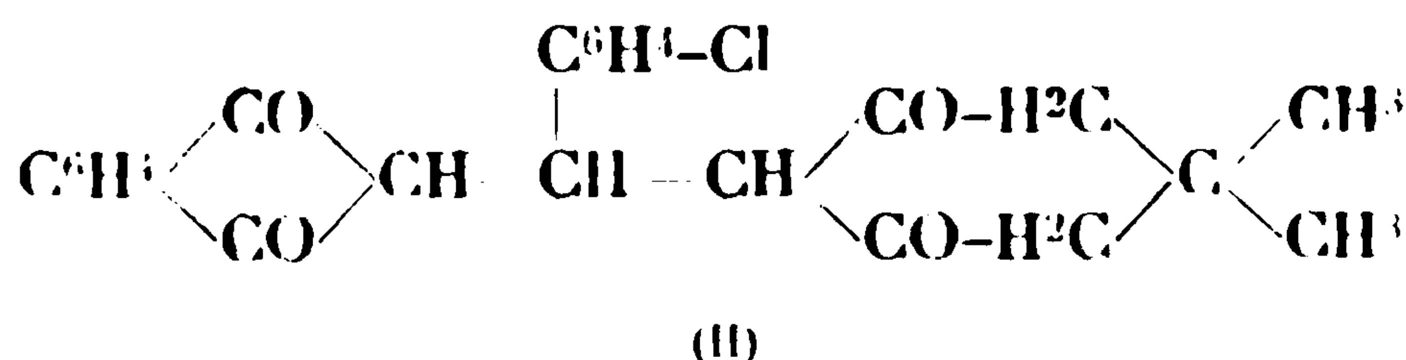
Les résultats obtenus nous montrent que cet effet est minime et que son ordre de grandeur est celui d'un groupement méthyle; par conséquent les *o*-, *m*- et *p*-chlorobenzylidène-indanediones se comportent envers les substances à méthylène actif de la même manière que les toluydène-indanediones isomères correspondantes, dont les propriétés physico-chimiques sont presque identiques à celle du type de la classe : le benzylidène-indanedione.

Ces conclusions sont le résultat direct des données expérimentales suivantes :

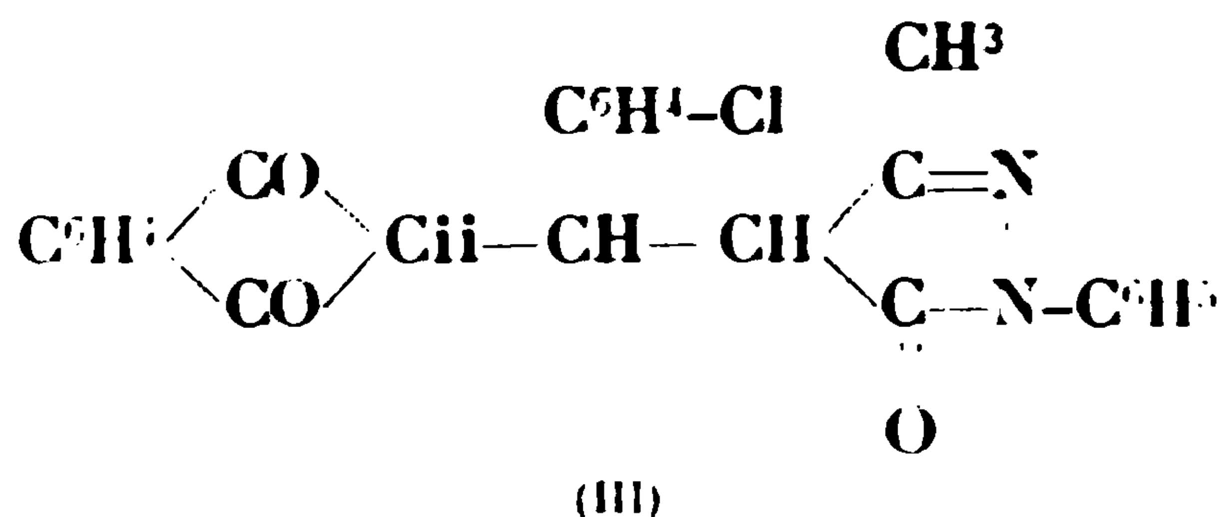
En solution alcoolique et en présence de pipéridine comme catalyseur, les chlorobenzylidène-indanediones isomères, jaunes, additionnent de l'éther malonique, de la diméthyldihydrorésorcine, ou de la phénylméthylpyrazolone, pour donner des produits incolores d'addition correspondants (I, II ou III) :



(I)



(II)

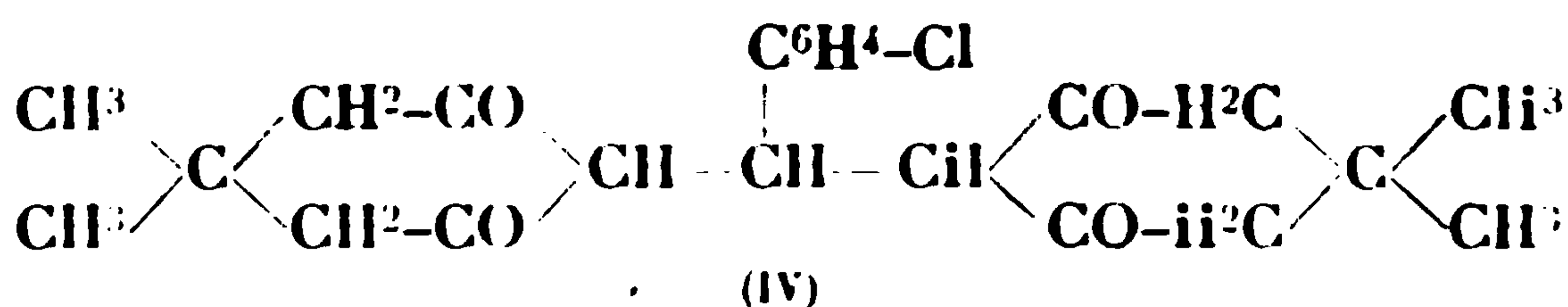


(III)

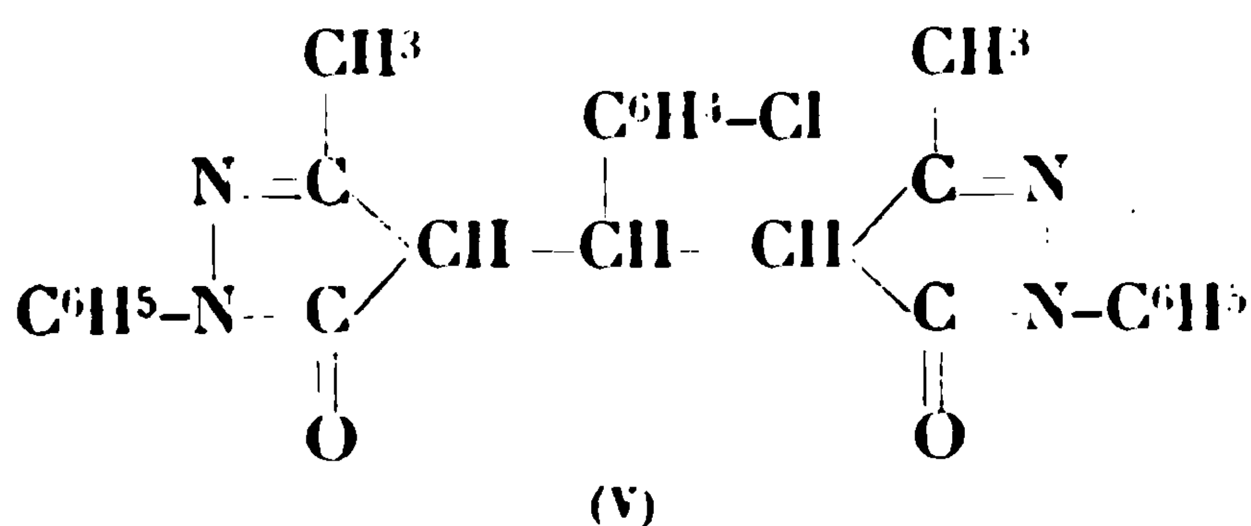
En réalité dans ces réactions nous n'avons pas isolé les produits mêmes d'addition II et III, mais leurs dérivés de transformation pins avancée, à savoir les dérivés IV, V et VIII à côté de petites quantités de truxènequinone, qui paraît constamment parmi les produits finaux de la réaction.

La relation génétique entre les dérivés d'addition II, respectivement III, et leurs produits de transformation (IV et VIII respectivement V et VIII) ainsi que la formation constante de la truxènequinone est due à un complexe, mais très bien défini, phénomène de substitution, superposé à celui d'addition.

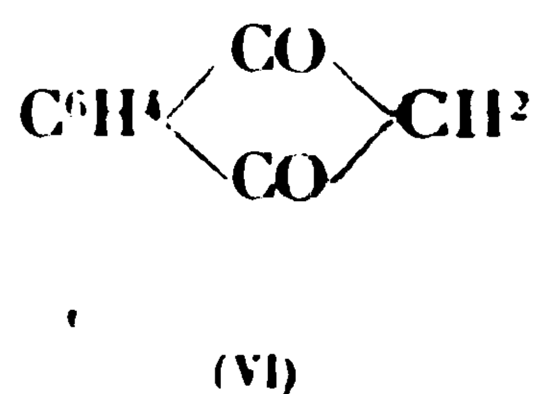
En effet, dans des recherches antérieures, l'un de nous (2) a montré que les bis-dérivés du type général A, peuvent remplacer leurs composants à méthylène actif par d'autres, chaque fois que la substance à méthylène actif qui se substitue a une activité chimique plus grande que celle qui est déplacée. Et comme dans notre cas la diméthyldihydrorésorcine, ainsi que la phénylméthylpyrazolone ont une activité chimique plus prononcée que celle de l'indanedione (VI), nos réactions ne s'arrêtent pas à la formation des dérivés correspondants d'addition II et III; elles vont plus loin; c'est-à-dire que la diméthyldihydrorésorcine, respectivement la phénylméthylpyrazolone, déplace le groupement indanedione, pour former le bis-dérivé symétrique IV et V.



(IV)



(V)



(VI)

Le phénomène ne s'arrête pas là, car l'indane-dione (VI), issue de la réaction, passe, comme on le sait (3), avec une grande vitesse de réaction, par autocondensation, en biindone (VII).

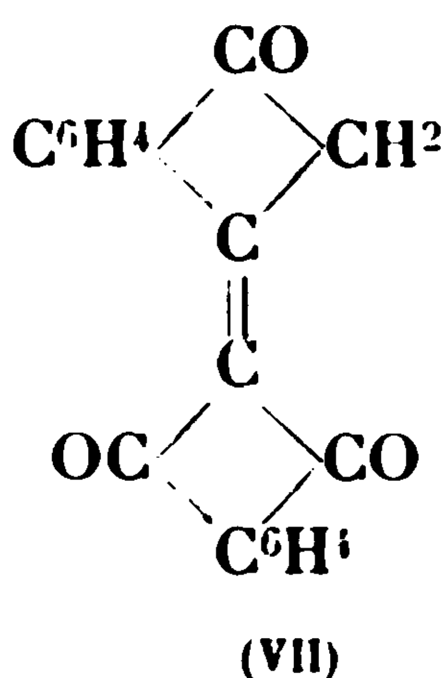
(2) M. Ionescu, *Bull. Soc. Sc. Cluj*, 1926, t. 3, p. 210-228; *Central Blatt*, 1971. 2, p. 69.

Celle-ci, étant à la fois une substance à hydrogène mobile méthylénique très actif (2), et possédant en même temps une structure carbindogénidique (4), est capable à son tour :

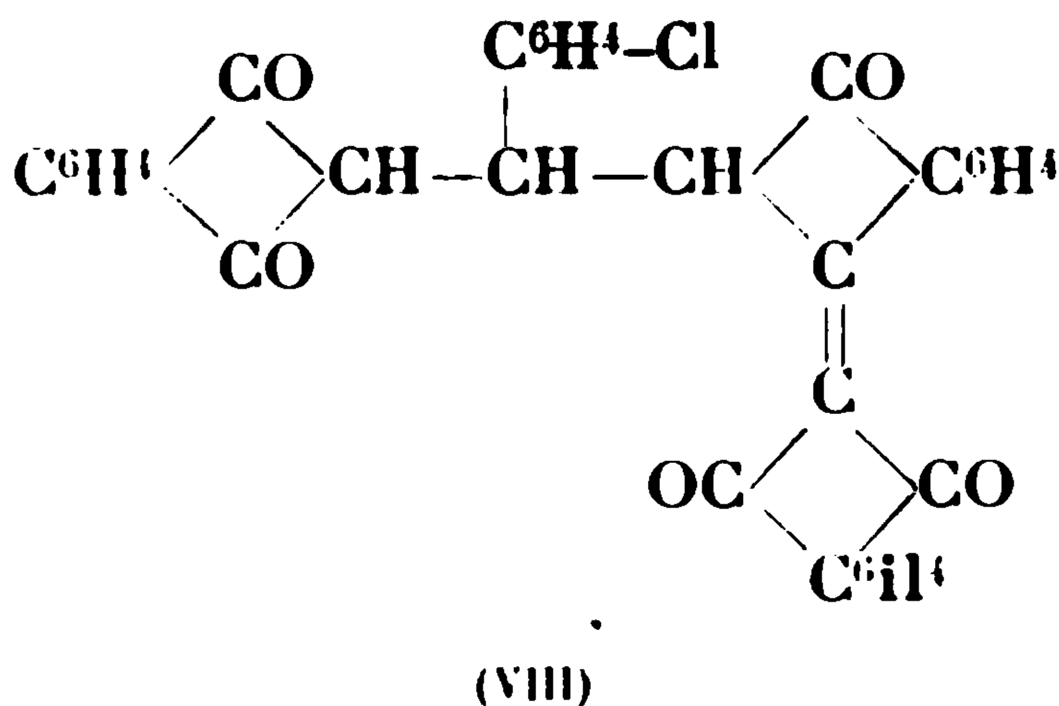
a) De s'additionner à la chlorobenzylidène-indanedione, non transformée encore dans la réaction, pour former le dérivé du type VIII.

b) De déplacer, par substitution, les composants méthyléniques actifs des dérivés du type II, III, IV et V pour former des produits du type IX.

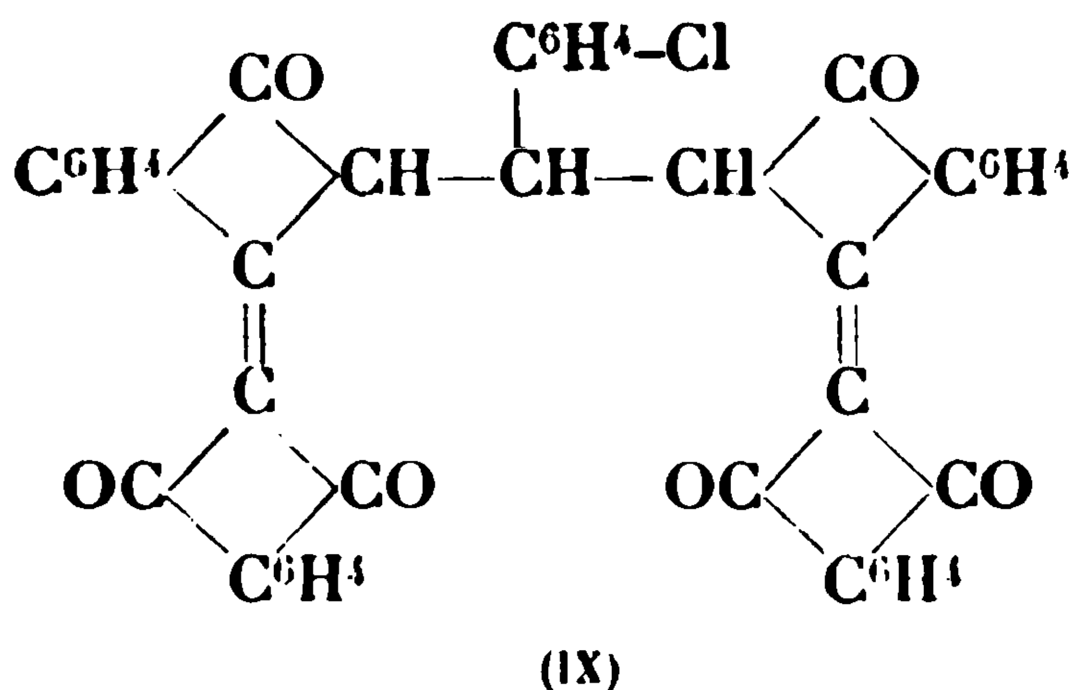
c) De s'autocondenser pour former aussi de la truxène-quinone (X) (4).



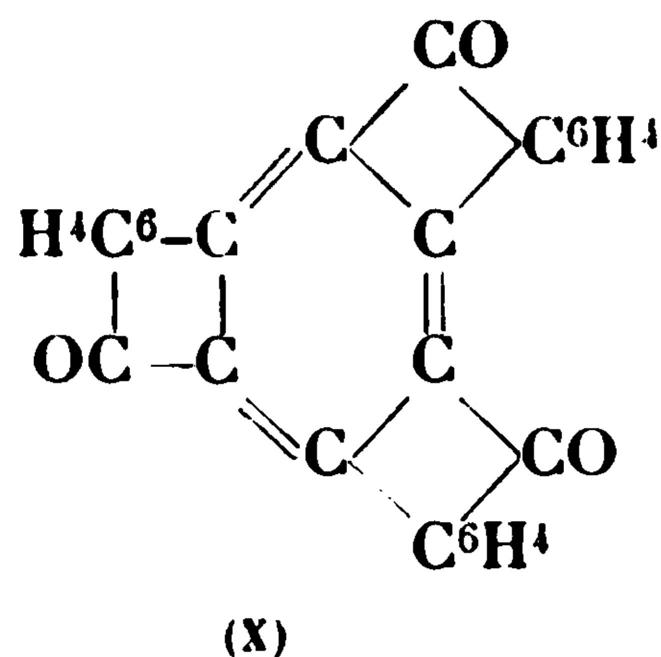
(VII)



(VIII)



(IX)



(X)

On mentionne tout spécialement que la totalité de ces phénomènes complexes de substitution doit, dans le cas de nos carbindogénides, être précédée par le phénomène d'addition, qui donne naissance aux dérivés du type II et III.

Dans le cas de l'action de l'éther malonique sur les chlorobenzylidène-indane-dione, le phénomène de substitution n'existe plus ; la réaction est limitée à la première phase I (d'addition), parce que l'éther malonique, ayant une faible activité chimique, n'est pas capable de déplacer, par substitution, aucun composant méthylénique, dans les dérivés du type général A.

(2) M. Ionescu, *Bull. Soc. Sc. Cluj.* 1926, t. 3, p. 210-228; *Central Blatt.* 1927, t. 2, p. 69.

(3) D. Radulescu et M. Ionescu, *Bull. Soc. Sc. Cluj*, 1923, t. 1, p. 566 et 621 *Central Blatt*, 1924, t. 1, p. 2249-2251.

(4) M. V. Ionescu B. 60, 1228 (1927); *Bull. Soc. chim.*, 1928, t. 43, p. 447 ; *Central Blatt*, 1927, t. 2, p. 72 et 1928, t. 1, p. 3061.

Partie expérimentale.

1. — Action de l'éther malonique sur les ortho-, méta-, ou para-chloro-benzylidène-indanediones. Formation des éthers o-, m-, ou p-chlorobenzylidène-indanedione-maloniques (I).

A la solution bouillante de 5 gr. d'indogénide et 6 gr. d'éther malonique, dans 150-250 cc. d'alcool absolu, on ajoute 6 gouttes de pipéridine et on chauffe au bain-marie au réfrigérant à reflux pendant cinq heures. On neutralise ensuite le produit de la réaction avec quelques gouttes d'acide acétique cristallisable, on refroidit et on filtre, après environ 4-5 heures de repos, l'indogénide n'ayant pas réagi. On concentre ensuite la solution au tiers de son volume, on refroidit et on filtre de nouveau les traces éventuelles d'indogénide déposées.

La solution alcoolique concentrée ne dépose pas après un long repos; par évaporation à siccité on obtient une masse visqueuse. qui, lavée à l'eau et par frottement, cristallise, après quelque temps, à l'état incolore. Les essais en vue d'obtenir la substance à l'état de pureté n'ont abouti à aucun résultat.

La substance se dissout dans les alcalis aqueux avec une coloration orangée, et par chauffage se décompose en régénérant le carbindogénide initial (analogie de comportement avec l'éther tolylidène-indanedione-malonique (5).

Dans la réaction il ne se forme aucun autre produit.

2. - *Action de la diméthyle-dihydrorésorcine sur la chlorobenzylidène-indanedione.*

Formation de la chloro-benzylidène-indanedione-biindone (VIII), *de la chloro-benzylidène-bis-diméthyldihydrorésorcine* (IV) *et de la truxène-quinone* (X).

A la solution bouillante de 5 gr. d'indogénide et de 5 gr. de diméthyldihydrorésorcine, dans l'alcool absolu (150-300 cc.), on ajoute sept gouttes de pipéridine et on chauffe au bain-marie au réfrigérant à reflux pendant 6-12 heures.

On neutralise ensuite le produit de la réaction avec quelques gouttes d'acide acétique glacial, on laisse reposer pendant 1-2 jours et ensuite on filtre la masse déposée.

Celle-ci, qui est constituée par un mélange de chloro-benzylidène-indanedione-biindone (VIII), de truxène-quinone (X) et dans certains cas aussi par la chloro-benzylidène-bis-diméthyldihydrorésorcine (IV), est traitée de la façon suivante :

a) Bouillie avec environ 150 cc. d'alcool, la chloro-benzylidène-bis-diméthyldihydrorésorcine se dissout et ainsi se sépare du mélange. La solution alcoolique filtrée, concentrée et refroidie,

(5) M. Ionescu et S. Secareanu, *Bull. Soc. Sc. Cluj*, 1926, t. 3, p. 123; *Central Blatt.*, 1927,, t. 1, p. 601.

dépose la substance à l'état cristallin. Celle-ci, recristallisée encore une fois de l'alcool (seulement 70 cc.) devient pure et incolore.

b) Le mélange de chlorobenzylidène-indanedione-biindone et de truxène-quinone, insoluble dans les 150 cc. d'alcool, est ensuite séparé de la façon suivante :

On dissout le mélange dans 300 cc. d'acide acétique bouillant et la solution ainsi obtenue est concentrée à moitié. La solution concentrée, refroidie et laissée reposer pendant une heure, dépose la truxène-quinone (environ 0^{gr},5), à l'état de fines aiguilles floconneuses, qu'on filtre et que l'on sèche.

La solution filtrée de la truxène-quinone, par concentration plus avancée (jusqu'à 50 cc.), dépose, par refroidissement et un repos de quelques heures, la chlorobenzylidène-indanedione-biindone à l'état presque pur. Une seule recristallisation de la substance suffit pour l'amener à l'état d'une pureté parfaite.

Cette substance, à l'état de pureté, a une couleur crème-pâle (quelquefois légèrement rosée), et par différence avec la truxène-quinone, qui ne se dissout pas dans les alcalis et la chlorobenzylidène-bis-diméthyldihydrorésorcine, qui se dissout sans coloration, elle se dissout comme tous les indanedione-biindone-dérivés (6), avec une coloration rouge violette.

Dans les eaux-mères alcooliques de la réaction, il se trouve encore de la chlorobenzylidène-bis-diméthyldihydrorésorcine d'où l'on peut l'extraire et purifier par évaporation préalable de la solution. (Souvent la purification de la substance est très difficile).

Données spéciales pour les isomères ortho, méta et para.

a) *Pour ortho.* On emploie dans la condensation 150 cc. d'alcool absolu; la durée de la chauffe au bain-marie est de 6 heures. La durée du repos du produit de la réaction est environ 48 heures.

Les produits de la réaction ont les constantes suivantes :

1° L'*o*-chlorobenzylidène-bis-diméthyldihydrorésorcinc fond à 203-205°.

Analyse. — I. Subst., 0^{gr},1562; CO^2, 0^{gr},3922 : H^2O, 0^{gr},0928; C 0/0, 68,39; H 0/0, 6,59. — II. Subst., 0^{gr},1468; AgCl, 0^{gr},0533; Cl 0/0, 8,63. — Calculé pour $C^{23}H^{27}O^4Cl$: C 0/0, 68,57 ; H 0/0, 6,71 ; Cl 0/0, 8,82.

Le rendement en substance pure est environ 2 gr.

2° L'o-chlorobenzylidène-indanedione-biindone fond à 288°, avec décomposition.

Analyse. — I. Subst., 0^{gr},1316; CO^2, 0^{gr},3630; H^2O, 0^{gr},0893; C 0/0, 75,23; H 0/0, 3,82. — II. Subst., 0^{gr},1495 ; AgCl, 0^{gr},0377; Cl 0/0, 6,26. — Calculé pour $C^{34}H^{19}O^5Cl$: C 0/0, 75,21; H 0/0, 3,50; Cl 0/0, 6,54.

Le rendement en substance pure est environ 1^{gr},2.

b) *Pour méta.* On emploie dans la condensation 200 cc. d'alcool absolu; la durée de la chauffe au bain-marie est de 6 heures. La durée du repos du produit de la réaction est environ 24 heures.

(6) M. V. Ionescu et Secareanu, *Bull. Soc. Sc. Cluj*, 1917; t. 3, p. 259; *Central Blatt.*, 1927, t. 2, 71.

Les produits de la réaction ont les constantes suivantes :

1° La méta-chlorobenzylidène-indanedione-biindone fond à 265-267° avec décomposition.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1280; CO^2, 0gr,3542; H^2O, 0gr,0394 ; C 0/0, 75,46 ; H 0/0, 3,42. — II. Subst., 0gr,1026; AgCl, 0gr,0262; Cl 0/0, 6,31. — Calculé pour $C^{34}H^{19}O^4Cl$: C 0/0, 75,21 ; H 0/0, 3,50 ; Cl 0/0, 6,54.

Le rendement en substance pure est environ 3 gr.

2° La méta-chlorobenzylidène-bis-diméthyldihydrorésorcine n'a pas pu être isolée à l'état de pureté.

c) *Pour para.* On emploie dans la condensation 300 cc. d'alcool absolu; la durée de la chauffe au bain-marie est de 12 heures. La durée du repos du produit de la réaction est environ 24 heures.

Les produits de la réaction ont les constantes suivantes :

1° La para-chlorobenzylidène-indanedione-biindone fond à 275° avec décomposition.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1092; CO^2, 0gr,3028 ; H^2O, 0gr,0334 ; C 0/0, 75,63 ; H 0/0, 3,39. — II. Subst., 0gr,1178 ; AgCl, 0gr,0305 ; Cl 0/0, 6,45. — Calculé pour $C^{34}H^{19}O^5Cl$: C 0/0, 75,21 ; H 0/0, 3,50 ; Cl 0/0, 6,54.

Le rendement en substance pure est environ 2gr.6.

2° La para-chlorobenzylidène-bis-diméthyldihydrorésorcine n'a pas pu être isolée à l'état de pureté.

3. — Action de la phényl-1-méthyl-3-pyrazolone sur la chlorobenzylidène-indanedione.

Formation de la chloro-benzylidène-bis-phénylméthylpyrazolone (V) *à côté des petites quantités de chloro-benzylidène-indanedione-biindone* (VIII) *et de truxènequinone* (X).

A la solution bouillante de 5 gr. d'indogénide et de 5 gr. de phényl-1-méthyl-3-pyrazolone dans l'alcool absolu (80-150 cc.), on ajoute 5-6 gouttes de pipéridine et on chauffe au bain-marie au réfrigérant à reflux pendant 3-10 heures. On neutralise ensuite le produit de la réaction avec quelques gouttes d'acide acétique glacial et on laisse reposer jusqu'au lendemain. On filtre ensuite la masse cristalline, qui s'y est déposée et on la traite plusieurs fois avec de l'alcool bouillant. De cette manière on sépare la truxène-quinone, qui reste insoluble dans l'alcool. Dans les solutions alcooliques bouillantes il se trouve la chloro-benzylidène-bis-phénylméthylpyrazolone, à côté de petites quantités de chloro-benzylidène-indanedione-biindone. Par refroidissement, ces substances se déposent, et sont ainsi séparées de leurs eaux alcooliques de cristallisation (7). Par des recristallisations répétées (1-3) dans l'alcool, on peut séparer le bis-phénylméthylpyrazolone-dérivé des petites quantités d'indanedione-biindone-dérivé qui l'accompagne. On est sûr que toute trace

(7) Dans ces eaux, il se trouve, à côté de petites quantités de chlorobenzylidène-bis-phénylméthylepyrazolonc, aussi de petites quantités d'anhydro-bis-phénylméthylpyrazolone, formée pendant la réaction, par l'autocondensation de la phénylméthylpyrazolone. M. IONESCU, *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. **41**, p. 1514.

d'indanedione-biindone dérivé est éliminée, c'est-à-dire que le bis-phénylméthylpyrazolone dérivé est pur, lorsqu'une petite quantité de substance, recristallisée, n'est plus colorée en violet par les alcalis, en solution alcoolique.

Caractéristique pour ces chloro-benzylidène-bis-phénylméthylpyrazolone est le fait qu'elles sont solubles, sans coloration, soit dans les alcalis aqueux, soit dans les acides minéraux forts.

Données spéciales pour les isomères, ortho, méta et para.

a) *Pour ortho.* On emploie dans la condensation 80 cc. d'alcool absolu; la durée de la chauffe au bain-marie est de 3 heures.

La chloro-benzylidène-bis-phénylméthylpyrazolone fond à 229-231°.

Analyse. — I. Subst., $0^{gr},3236$; N^2, $34^{cc},8$ (T. = 23° ; H = 723 mm) ; N 0/0, 11,58. — II. Subst., $0^{gr},1446$; AgCl, $0^{gr},0442$; Cl 0/0, 7,56. — Calculé pour $C^{27}H^{23}O^2N^4Cl$: N 0/0, 11,90; Cl 0/0, 7,55.

Le rendement en substance pure est $2^{gr},5$ environ.

b) *Pour métha.* On emploie dans la condensation 150 cc. d'alcool absolu; la durée de la chauffe au bain-marie est de 8 heures.

La chloro-benzylidène-bis-phénylméthylpyrazolone fond à 206-207°.

Analyse. — I. Subst., $0^{gr},2334$; N^2, $25^{cc},1$ (T = 23°; H = $711^{mm},5$) ; N 0/0, 11,66. — II. Subst., $0^{gr}.1260$; AgCl, $0^{gr},0370$; Cl 0/0, 7,26. — Calculé pour $C^{27}H^{23}O^2N^4Cl$: N 0/0, 11,90; Cl 0/0, 7,55.

Le rendement en substance pure est de $1^{gr},5$ environ.

c) *Pour para.* On emploie dans la condensation 150 cc. d'alcool absolu; la durée de la chauffe au bain-marie est de 10 heures.

La chloro-benzylidène-bis-phénylméthypyrazolone fond à 208°.

Analyse. — I. Subst., $0^{gr},2086$; N^2,$23,^{cc},5$ (T = 25°; H = 713 mm.): N 0/0, 11,84. — II. Subst., $0^{gr},1555$; AgCl, $0^{gr},0476$; Cl 0/0, 7,57. — Calculé pour $C^{27}H^{23}O^2N^4Cl$: N 0/0, 11,90 ; Cl 0/0, 7,55.

Le rendement en substance pure est de $2^{gr},5$ environ.

Institut de Chimie de l'Université de Cluj (ROUMANIE).

N° 51. — Sur la bromuration de quelques alcaloïdes naturels par le mélange hydracide-eau oxygénée; par MM. Albert MOREL, Albert LEULIER et Paul DENOYEL.

(15.3.1929.)

C'est en reprenant la remarque faite en 1860 par Lensen au sujet de la mise en liberté de l'halogène d'un hydracide par action de l'eau oxygénée, que l'un de nous (1) put déterminer le mécanisme exact et les conditions d'utilisation d'une nouvelle méthode d'halogénation des corps organiques.

(1) A. LEULIER, *Thèse Pharm. Supér.*, Lyon, 1923; *Bull. Soc. Chim.*, 1924, p. 1325.

En étudiant la décomposition des différents hydracides par l'eau oxygénée, il remarqua que cette décomposition, totale pour HI, était proportionnelle à la concentration pour les deux autres hydracides. Le grand avantage de cette réaction est la possibilité d'obtenir un dégagement d'halogène rapide ou lent, suivant la concentration du mélange et aussi de pouvoir calculer la quantité d'halogène libéré et obtenir ainsi, par réaction sur les corps organiques, des produits plus ou moins substitués.

Cette méthode, appliquée à un certain nombre de corps, a permis à son auteur (A. Leulier) de préparer des dérivés chlorés et bromés de la phloroglucine, des nitranilines o- et *p*-, de la *p*-nitro-diméthylaniline, de l'acétanilide et enfin de l'antipyrine (avec modification de la formule pour le dérivé chloré), et déjà, il pouvait prévoir d'autres possibilités de préparations.

En 1924, la liste des produits obtenus se complétait de nouveaux dérivés chlorés de l'acétanilide, de la phénacétine, des nitranilines, chlorés et bromés d'acétyl- et de nitrotoluidine et d'un dérivé chloré de l'isatine.

En 1926, le *p*-nitrophénol et l'acétylnaphtylamine furent bromés.

En 1927, son élève Pinet, travaillant sous sa direction, étudia l'halogénation des acides oxy-benzoïques et obtint des dérivés chlorés et bromés mono- et bi-substitués.

Enfin, dans les mêmes conditions, un autre de ses élèves, Dinet, put obtenir des dérivés tri-halogénés du phénol, le bromo-β-naphtol, ainsi que la bromuration des deux naphtylamines. Il étudia aussi les réactions très complexes obtenues avec la quinoléine. Il réalisa une nouvelle préparation du dérivé dibromé de l'acide *p*-amino-benzoïque. Enfin, il prépara les dérivés monobromés de deux de ses éthers, l'anesthésine et le scuroforme. Par la suite, il obtint encore le dérivé monobromé de l'acide para-aminobenzoïque.

En résumé, les recherches sur les applications de l'halogénation par le mélange hydracide + eau oxygénée ont porté, parmi les corps cycliques, sur des phénols, des phénols nitrés, des acides aminés, des amines nitrées et acétylées et sur certains corps hétérocycliques, l'isatine, l'antipyrine, la quinoléine.

En outre, à partir de 1923, l'auteur de cette méthode avait porté ses efforts du côté de la pyridine et des alcaloïdes, mais il avait obtenu des réactions complexes, qui n'ont été élucidées que par la suite. Elle permet en effet, d'envisager d'assez grandes possibilités pour l'halogénation des alcaloïdes, corps très sensibles à l'action des halogènes qui figurent à la base de leurs principaux réactifs précipitants: R. de Bouchardat donnant des periodures d'où l'alcaloïde peut être régénéré, R. de Dittmar (solution d'iodure de potassium et de nitrite de soude dans l'acide chlorhydrique), sels doubles halogénés, eau de chlore, eau de brome, etc.

On sait que les noyaux constitutifs des alcaloïdes ont déjà fourni un certain nombre de dérivés halogénés : les acides aromatiques, les quinoléines, le phénanthrène en offrent de nombreux exemples. La pyridine, la tropinone, le tropane, quoique moins aisément substituables, ne sont cependant pas réfractaires à l'action des halogènes.

Il semble que les dérivés des alcaloïdes les plus nombreux et les plus faciles à préparer soient les dérivés iodés. A peu près tous les alcaloïdes donnent des sels doubles avec les réactifs iodurés et peuvent, en outre, fixer un assez grand nombre d'atomes d'iode par addition, donnant des periodures très peu solubles et assez fragiles.

Le brome donne des dérivés analogues (perbromures) mais on obtient aussi des dérivés de substitution quelquefois assez nombreux et pouvant présenter des cas d'isomérie.

Quant au chlore, s'il donne un certain nombre d'alcaloïdes chlorés, il semble réagir moins facilement.

En général, l'iode donne plutôt des dérivés d'addition. Le brome donne à la fois des produits d'addition et de substitution. Le chlore semble moins actif et aurait plutôt tendance à ne produire que des substitutions.

Devant ces possibilités assez grandes de réaction, il était donc intéressant d'appliquer aux alcaloïdes la méthode d'halogénation déjà si féconde pour nombre de corps cycliques. En particulier, le brome par la facilité avec laquelle il réagit et aussi par la douceur avee laquelle on peut produire son dégagement par l'eau oxygénée était tout indiqué pour servir aux premiers essais.

De fait, en appliquant cette méthode, nous avons préparé et décrit les dérivés bromés suivants, dont nous avons pu étudier l'activité physiologique pour l'un d'entre eux :

1 bromé de cocaïne......... $C^{17}H^{21}Br^{2}O^{4}N$, HBr
Bibromo-cocaïne.

1 bromé d'atropine......... $C^{17}H^{23}Br^{3}NO^{3}$, HBr
Tribromo-atropine.

1 bromé de quinine......... $C^{20}H^{24}Br^{2}N^{2}O^{2}$, 2HBr.$Br^{3}$
Perbromnre de quinine.

1 bromé de spartéine....... $C^{15}H^{26}N^{2}Br^{3}$, 2HBr (?)
Tribromo-spartéine. (?)

1 bromé de strychnine...... $C^{21}H^{21}BrN^{2}O^{2}$, Br^{2}
Dibromure de mono-bromostrychnine.

2 bromés de morphine...... $C^{17}H^{18}BrNO^{3}$, HBr
Morphine monobromée.

$C^{17}H^{15}Br^{4}NO^{3}$, HBr
Morphine tétrabromée.

1 bromé d'héroïne.......... $C^{17}H^{16}BrNO^{3}(OC^{2}H^{3}O)^{2}$, HBr
Héroïne monobromée.

L'action du mélange acide bromhydrique + eau oxygénée sur la morphine nous a donné des produits complètement exempts d'oxy-

dimorphine et permis de préparer directement le dérivé monobromé de la morphine sans passer par celui de l'héroïne.

Les dérivés monobromés de la morphine et de l'héroïne se sont montrés, sur la souris, beaucoup plus toxiques que le chlorhydrate de morphine (deux fois plus pour le dérivé de la morphine, huit fois plus pour celui de l'héroïne).

Ajoutons que l'application de la même méthode d'halogénation à la novocaïne nous a donné le bromhydrate de dibromonovocaïne, corps blanc très bien cristallisé, dont nous ferons dans un prochain mémoire connaître les principales propriétés et les résultats de l'expérimentation de l'activité physiologique.

Partie expérimentale.

I. — Conditions générales

1. *Réactifs.*

Acide bromhydrique. — Nous avons employé deux concentrations différentes : tantôt une solution légèrement plus concentrée que la solution officinale : 13,90 0/0, tantôt une solution concentrée de D : 1.452, titrant 61,69 de HBr 0/0.

Eau oxygénée. — Pour ce réactif aussi, nous avons employé deux solutions différentes : dans la plupart des cas, c'est une solution à 2gr,218 de H^2O^2 pour 100 centimètres cubes, voisine du titre de la solution officinale, mais dans quelques cas particuliers, nous avons eu recours au perhydrol, eau oxygénée à 100 volumes, contenant 30 grammes de H^2O^2 pour 100, et plus ou moins dilué.

Acaloïdes. — En principe, ce sont les bases cristallisées que nous avons utilisées, mais il a été souvent possible de les remplacer par les bromhydrates et chlorhydrates. Lorsque la base de l'alcaloïde est liquide, nous la préparons extemporanément en précipitant la solution aqueuse d'un sel (sulfate ordinairement) par une quantité calculée de soude $n/10$, puis nous redissolvons les gouttelettes huileuses dans la quantité nécessaire d'acide bromhydrique.

2. *Réaction.*

Pour soumettre un alcaloïde à l'action du mélange $HBr + H^2O^2$, il faut d'abord le dissoudre. Si nous partons de la base cristallisée, nous la dissolvons dans un peu d'eau distillée, additionnée de la quantité nécessaire d'acide bromhydrique, déterminée par le calcul. Dans le cas des chlorhydrates et des bromhydrates, la dissolution n'offre aucune difficulté ; nous la faisons ordinairement dans l'eau oxygénée du mélange réactionnel. Lorsque nous ne disposons que d'un sel non haloïde (sulfate, nitrate), nous procédons à la précipitation de la base et à sa redissolution dans l'acide bromhydrique, ainsi que nous l'avons indiqué plus haut.

Nous additionnons alors la solution d'une quantité d'eau oxy-

génée largement suffisante pour obtenir la décomposition de tout l'acide bromhydrique que nous nous proposons d'ajouter. Celui-ci, en effet, doit être employé en quantité calculée (ordinairement, nous calculons un dégagement d'un atome de brome pour une molécule d'alcaloïde). Si la dilution du mélange n'est pas trop grande, la réaction de décomposition :



$$2HBr + H^2O^2 = 2Br + 2H^2O$$

est quantitative.

La plupart du temps, il y a avantage à réserver la quantité prévue d'HBr et à ne l'ajouter au mélange que par petites portions. On évite ainsi des dégagements trop brusques qui aboutissent souvent à des produits visqueux mal définis. Sous l'influence de la réaction, le mélange se trouble lentement par précipitation du produit halogéné ; dans certains cas, le produit précipite à l'état cristallisé. La solution jaunit vers la fin, signe d'un excès de brome. Lorsque le précipité ne semble plus augmenter de volume et que le mélange conserve une teinte jaune, on peut considérer la réaction comme terminée. Le produit est alors recueilli sur filtre, lavé à l'eau distillée froide jusqu'à absence de réaction acide et séché dans le vide sulfurique. Les eaux-mères sont conservées, car parfois la réaction se poursuit encore quelque temps.

Mais il arrive souvent que même après l'addition de toute la quantité d'acide bromhydrique prévue, aucune modification ne survient dans le milieu; tout au plus apparaît-il une très légère teinte jaune. C'est que, ordinairement, la quantité d'acide bromhydrique prévue n'était pas suffisante.

Après avoir frotté les parois du récipient, pour s'assurer qu'il ne s'agit pas d'un phénomène de sursaturation, il faut ajouter de nouvelles quantités d'acide bromhydrique et aussi de H^2O^2, peu à peu, en observant les phénomènes. A un moment donné, la réaction se déclanche. On la laisse se poursuivre et l'on recueille le produit. Dans les eaux-mères, on pourra continuer de nouvelles additions de réactifs jusqu'à ce que la réaction semble terminée. On déterminera ainsi par expérience qu'elles sont les quantités minima de réactifs nécessaires à l'obtention d'un dérivé halogéné.

Il est bon aussi de se rendre compte de l'influence des proportions relatives de HBr et de H^2O^2. Pour celà, on peut faire une série d'essais avec des proportions variables de ces réactifs, depuis un excès de HBr jusqu'à un excès de H^2O^2. Ordinairement, ce sont les essais comportant une assez forte dilution dans l'eau oxygénée qui donnent les réactions les plus lentes et les produits les mieux définis.

Toutefois, la présence d'un excès parfois assez important de H^2O^2 pouvait permettre d'envisager dans certains cas la formation d'aminoxydes d'alcaloïdes. Ces corps, dénommés aussi génalcaloïdes, se préparent, en effet, par action de H^2O^2 sur les bases alcaloïdiques : mais en nous reportant aux conditions de formation décrites par les auteurs qui ont préparé les aminoxydes (Wackernagel et Wollfenstein, Freund et Speyer, Valeur et Luce, Speyer et Becker,

M. et M. Polonovski), nous constatons que les conditions de formation de ces génalcaloïdes sont très différentes de celles réalisées dans nos préparations. En effet, pour obtenir un aminoxyde, il faut généralement employer de l'eau oxygénée concentrée (30 0/0) laquelle, dans beaucoup de cas, doit réagir à la température du bain-marie. Or, la concentration en H^2O^2 dans nos milieux réactionnels ne dépasse jamais 2 0/0. L'eau oxygénée à 30 0/0 n'a été utilisée que pour la production d'un bromé de quinine, mais à froid, et se trouvait totalement détruite par un excès de HBr.

Quoiqu'il en soit, nous avons voulu nous assurer de l'absence de toute réaction d'aminoxyde dans les produits obtenus. Pour celà, deux méthodes ont pu être utilisées : la première, très générale, est basée sur la production d'un éther sulfaminique par fixation de SO^2 à froid sur la fonction aminoxyde. Cet éther, saponifié à la température du bain-marie, régénère l'alcaloïde en libérant de l'acide sulfurique que l'on caractérise par la précipitation en sulfate de baryte (M. et M. Polonovski (2). Cette réaction, appliquée suivant la technique de M. et M. Polonovski, aux dérivés bromés de la morphine, de l'héroïne, de l'atropine, n'a permis de caractériser aucun éther sulfaminique alors que essayée sur un peu de génatropine, préparée selon la méthode des mêmes auteurs, elle s'est montrée nettement positive.

De plus, nous avons essayé une deuxième méthode, afin de confirmer l'absence de la fonction aminoxyde dans le cas particulier d'alcaloïdes N-méthylés. Un aminoxyde d'acaloïde N-méthylé soumis, en effet, à l'action de l'adhydride acétique perd son atome d'oxygène aminoxydique pour donner naissance à un dérivé acylé. Le groupement méthyle se libère en donnant du formol (M. et M. Polonovski). C'est cette production de formol que nous n'avons pas constatée sur nos produits, malgré l'application des réactions très sensibles et spécifiques de cet aldéhyde. Nous nous sommes assurés aussi de l'absence d'acide formique dans les produits de la réaction; cet acide aurait pu se trouver en assez grande quantité par suite des transformations que ferait sublir à la majeure partie du formol le grand excès d'anhydride acétique.

Cette constatation se fait très facilement d'après la technique suivante : le produit à essayer est introduit dans un petit ballon avec un grand excès d'anhydride acétique. Un tube à dégagement traverse le bouchon du ballon et plonge dans une petite quantité d'eau distillée (3). Après avoir laissé les réactifs en contact à froid pendant plusieurs heures, on porte le ballon à la température du bain-marie pendant une heure environ. Sur la liqueur contenant les produits volatils, on opère les deux essais suivants :

1° La recherche du formol par la réaction de Voisenet;

2° La recherche de l'acide formique par dissolution de résorcine dans la liqueur et contact avec l'acide sulfurique concentré (Krauss

(2) M. et M. Polonovski, *Bull. Soc. Chim.*, 1928, t. 43, p. 79, p. 365.

(3) Un appareil de Baubigny et Chavanne de dimensions réduites convient parfaitement pour cette opération.

et Tampke). Sur le résidu du ballon, on peut, après avoir saturé d'eau l'excès d'anhydride acétique, répéter les mêmes essais.

Avec la génatropine, la réaction d'acylation ainsi pratiquée, nous a permis de caractériser très nettement le formol et surtout l'acide formique dans le distillat; le résidu présentait aussi très nettement la réaction de l'acide formique. L'atropine pure, par contre, n'a donné aucune de ces réactions. Quant au bromé d'atropine, le seul parmi nos produits N-méthylés qui aurait pu subir la transformation par H^2O^2, il s'est montré exempt d'aminoxyde, ainsi que le résultat négatif dans la recherche de son éther sulfaminique nous l'avait déjà montré.

Par l'application de ces deux méthodes de caractérisation de la fonction aminoxyde, méthodes dont l'une est très générale et l'autre particulière aux alcaloïdes N-méthylés, nous avons pu écarter l'hypothèse d'une réaction secondaire de l'eau oxygénée du mélange réactionnel. Aussi, nous semble-t-il possible d'affirmer que, *dans les conditions de dilution employée pour H^2O^2*, la réaction d'halogénation, appliquée aux alcaloïdes, ne produit qu'une bromuration sans qu'il y ait production de génalcaloïdes.

3. *Méthodes.*

A. — *Purification des produits.*

Les réactions donnent tantôt des produits cristallisés, tantôt des produits amorphes. Dans tous les cas, nous nous sommes efforcés de purifier le produit brut par recristallisation. Pour les dérivés de la morphine, de l'héroïne et de la novocaïne très solubles à chaud et peu à froid, l'opération est facile. Pour d'autres dérivés cristallisés (atropine, cocaïne) les solvants ont une action hydrolysante qui empêche la recristallisation. Enfin, pour la plupart des produits amorphes, nous avons échoué dans cette opération.

Lorsque la recristallisation était impossible, nous nous contentions d'un lavage prolongé au chloroforme, afin d'éliminer le brome libre qui pouvait encore adhérer aux produits. Le chloroforme employé était au préalable agité plusieurs fois avec une solution saturée de bicarbonate de soude pour enlever les produits chlorés acides susceptibles de dégager le brome combiné, puis lavé à plusieurs reprises à l'eau distillée. Les produits étaient mis au contact du chloroforme dans un poudrier et agités pendant environ une heure, en renouvelant le chloroforme de temps en temps. Finalement, ils étaient séchés rapidement dans le vide sulfurique.

B. — *Dosage du brome total.*

Pour les dosages d'halogène, nous avons utilisé la méthode de Baubigny et Chavanne, suivant la technique décrite par les auteurs. Cependant, avec les prises d'essai utilisées, 0gr,20 à 0gr,30, la destruction a toujours dû être poussée pendant un laps de temps

assez long (1 h. 30 en moyenne). Cette destruction terminée, les boules à absorption de l'appareil étaient vidées et rincées par aspiration au moyen de la trompe, et dans les liqueurs ainsi recueillies, après addition de NO^3Ag *n*/10, acidification par l'acide nitrique et ébullition suffisante, le dosage de HBr formé était terminé par la méthode de Charpentier-Volhard.

Ainsi utilisée, la méthode de Baubigny et Chavanne nous a toujours donné d'excellents résultats; cependant, à plusieurs reprises, nous nous sommes trouvés en présence de faibles quantités de produits (0gr,30 à 0gr,50) obtenus par recristallisations ou opérations diverses effectuées sur des quantités de matière primitive nécessairement limitées (les quantités d'alcaloïdes mises en œuvre étant assez restreintes). C'est pourquoi, en ramenant au 1/3 les dimensions de l'appareil de Baubigny et Chavanne, il nous a semblé intéressant de pouvoir réduire les prises d'essai jusqu'à 5 centigrammes environ, cette réduction s'accompagnant de précautions spéciales dans la technique. Nos vérifications expérimentales nous ont montré qu'avec des prises d'essai de l'ordre de 5 centigrammes, en 1/2 heure au plus de destruction (soit environ 1 heure pour l'opération complète), il est possible de doser le brome à moins de 1 0/0 près sur la plupart des alcaloïdes halogénés que nous avons étudiés (teneur en brome : 40 à 60 0/0). Cette modification de la méthode de Baubigny et Chavanne nous a rendu des services pour quelques-unes de nos investigations.

C. — *Dosage de HBr salifié.*

Lorsque le produit est soluble dans l'eau sans décomposition, nous utilisons la méthode de Mohr, laissant de côté la méthode de Charpentier-Volhard, afin de ne pas introduire d'acide nitrique capable de dégager un peu de brome combiné.

Dans le cas de produits insolubles dans l'eau, nous avons eu parfois recours à la méthode préconisée par Léger pour les sels d'alcaloïdes en général. Cette méthode utilise l'inactivité des bases alcaloïdiques vis-à-vis de la phtaléine du phénol, propriété qui permet, en se servant de cet indicateur, de déplacer exactement ces bases par la soude *n*/10. La méthode est applicable même à des sels insolubles simplement mis en suspension dans l'alcool.

D. — *Dosage du brome d'addition.*

Dans certains cas, le brome peut se fixer sur la molécule de l'alcaloïde en donnant des produits d'addition. Ainsi combiné, il possède la propriété de dégager une quantité équivalente d'iode d'une solution d'iodure de potassium. Cette propriété a été utilisée par Kippenberger, Christensen, Corriez, pour l'étude d'un certain nombre de dérivés alcaloïdiques bromés. Nous nous sommes en général conformés à la technique utilisée par Corriez : la prise d'essai est triturée avec 1gr,50 environ d'iodure de potassium et

15 cc. d'eau. Le précipité de periodure d'alcaloïde formé est redissous dans 60 cc. de solution d'hyposulfite de soude $n/10$ et l'excès d'hyposulfite est dosé par l'iode $n/10$.

E. — *Dosage du brome dégagé par hydrolyse.*

Pour quelques-uns de nos produits, le simple contact de l'eau suffit à libérer certains atomes de brome. Pour doser ce brome dégagé par hydrolyse, nous plaçons la prise d'essai finement pulvérisée en contact avec un grand volume d'eau et laissons la réaction se poursuivre lentement à froid. Lorsque tout le produit est entré en dissolution, on rassemble le brome dégagé avec un peu de chloroforme, que l'on agite avec une solution d'iodure de potassium à 10 0/0. Il suffit alors d'ajouter de l'hyposulfite de soude $n/10$ jusqu'à décoloration complète des deux couches aqueuse et chloroformique pour connaître la quantité de brome dégagée.

II. Préparation de dérivés bromés de quelques alcaloïdes.

I. — *Préparation d'un dérivé bromé de la cocaïne.*

Parmi les dérivés halogénés de la cocaïne, ce sont les dérivés bromés et iodés qui ont été les mieux étudiés. On sait que l'évaporation de solutions de cocaïne et d'ecgonine avec un peu d'eau de brome donne des colorations particulières, variant par l'action ultérieure de l'acide sulfurique et permettant de distinguer ces deux alcaloïdes. C'est la réaction de Proelss ; elle est due à l'action spécifique du brome, car les autres oxydants (eau de chlore, NO^3H, IO^3H) donnent des résultats très différents. Mais ce sont là plutôt des réactions de colorations.

En 1904, H. Siemsen (4) remarqua que l'eau saturée de brome est un bon réactif précipitant de la cocaïne.

En 1906, A. W. K. de Jong (5) obtient par action du brome sur la cocaïne en solution dans le tétrachlorure de carbone : « une huile orangée qui, agitée avec de l'eau, cristallise lentement. La présence de HBr dans la solution du brome est nécessaire pour la formation de ce composé, comme il suit de l'analyse. Ces cristaux sont solubles dans l'acétate d'éthyle, insolubles dans l'eau et l'éther, peu solubles dans le tétrachlorure de carbone. Ils diminuent de volume à 75°, et fondent à 85° ». Ayant fait l'analyse, il trouve 41,5 et 40,3 0/0 de brome et leur attribue la formule $C^{17}H^{21}Br^2O^4N.HBr$ où Br est en proportion de 44,15 0/0.

Poursuivant l'étude de ce composé, il remarque qu'il perd facilement du brome. Par traitement à l'eau chaude, il se dissout lentement ; le brome se dégage et il reste du bromhydrate de cocaïne. Il

(4) H. Siemsen, *Chem. Centralblatt*, 1904, t. 1, p. 58 et 162.
(5) A. W. K. de Jong. L'action du brome sur la cocaïne, *R. Tr. Ch. P. B.*, 1906, t. 25, p. 7.

constate enfin que la présence de HBr est nécessaire et que l'addition de cet acide augmente la sensibilité de la réaction. La cinnamyl-cocaïne semble se comporter de la même manière.

En faisant réagir le mélange HBr + H^2O^2 sur le chlorhydrate de cocaïne, nous avons éprouvé, au début, beaucoup de difficultés pour obtenir un corps défini. Si le dégagement de brome est un peu rapide ou si le mélange s'échauffe, même légèrement, on aboutit à des huiles plus ou moins visqueuses. Il a fallu utiliser un mélange réactif dilué, dont la formule est la suivante :

Chlorhydrate de cocaïne..........	1 gr.
Eau oxygénée (2,10 0/0 de H^2O^2)..	50 cc.
Acide bromhydrique à 1/10.......	10 cc.

La liqueur jaunit, se trouble, il se fait un précipité cristallin. jaune orangé, qui est recueilli après quatre jours de contact et lavé jusqu'à absence de réaction acide au tournesol.

Au bain d'huile, par chauffage progressif, ce corps fond à 130° en un liquide d'un beau rouge. Exposé quelque temps à l'étuve à 100°, il se caramélise lentement. Il est très peu soluble dans l'eau, mais en chauffant, il peut être dissous complètement. La solution est jaune d'or et répand une forte odeur de brome ; agitée avec du chloroforme, elle lui cède toute sa coloration. Si l'on évapore cette solution dans le vide sulfurique, sans l'avoir traitée par le chloroforme, on obtient une laque transparente rose-violacé. L'éther acétique dissout très facilement le produit.

Analyse. — Le dosage de l'eau de cristallisation est impossible par suite de l'action décomposante de la chaleur.

Brome total. — Substance, 0gr,1948; NO^3Ag $n/10$, 10cc,7 ; Br correspondant, 0gr,0856; Br 0/0 trouvé : 43,94 0/0; Br 0/0 calculé pour $C^{17}H^{21}Br^2NO^4$.HBr : 44,15 0/0.

La recristallisation du produit présentant de grandes difficultés, nous l'avons longuement lavé au chloroforme et procédé à un nouveau dosage de brome :

Substance, 0gr,2095 ; NO^3Ag $n/10$; 10cc,7 ; Br correspondant, 0gr,0856; Br 0/0 trouvé, 43,94 0/0 ; Br 0/0 calculé, 44,15 0/0.

Acide bromhydrique salifié. — Le produit a été dissous à chaud dans 150 cc. d'eau et la solution refroidie, agitée avec du chloroforme pour la débarrasser du brome dégagé :

Substance, 0gr,i8i4 ; NO^3Ag $n/10$, 3cc,3 ; Br correspondant, 0gr,0264 ; Br 0/0 (de HBr), 14,55 0/0; Br 0/0 calculé pour i HBr, 14,71 0χ0.

Dosage du brome dégagé par hydrolyse (à froid). — Substance, 0gr,4207; Hyposulfite $n/10$, 15cc,1 ; Br correspondant, 0gr,1208; Br 0/0 trouvé, 28,71 0/0; Br 0/0 calculé pour 2 Br, 29,42 0/0.

Le produit obtenu est donc un bromhydrate de dérivé bibromé de la cocaïne que les différents dosages de brome effectués nous permettent de schématiser sous la formule :



HBr-$C^{17}H^{21}Br^2NO^4$

Ce produit serait identique à celui obtenu par de Jong. Il nous faut cependant observer la grande différence des points de fusion : 85° pour de Jong, 130° pour notre produit. Malgré la concordance des teneurs en brome et de l'ensemble des autres propriétés, il y a là cependant un point qui nous oblige à quelques réserves.

2. *Préparation d'un dérivé bromé de l'atropine.*

Parmi les dérivés halogénés de l'atropine, nous n'avons eu connaissance que de dérivés iodés décrits par Gordin et Prescott (6). Nous avons entrepris de faire agir le brome sur l'atropine par l'intermédiaire du mélange $HBr + H^2O^2$. Après plusieurs essais, nous nous sommes arrêtés à la technique suivante : nous partons de l'atropine, base préparée extemporanément par action de la soude sur le sulfate d'atropine, bien que ce dernier sel ait semblé se comporter de la même façon que la base.

Les proportions de réactifs sont :

1re phase...	Sulfate d'atropine.............	1 gr.
	Eau distillée..................	200 cc.
	NaOH (*n*)	12 cc.
2e phase...	HBr concentré................	16 cc.
	H^2O^2 (perhydrol)............	25 cc.

La réaction est menée lentement en ajoutant de l'acide bromhydrique par petites quantités, toutes les demi-heures. Au bout de trois jours le précipité est filtré, lavé, séché dans le vide. Il pèse 4gr,05. Il est constitué d'aiguilles assez grosses, bien définies d'un rouge foncé très vif.

Au bloc Maquenne, ce produit charbonne et devient pâteux vers 95°, mais si l'on prend le point de fusion en tube capillaire, au bain d'huile, on n'observe pas de décomposition et à 129°,5 le corps fond brusquement en un liquide rouge non pâteux.

Au contact de l'eau ou de l'alcool, le produit se dissout, très lentement à froid, beaucoup plus rapidement à chaud, et la solution de teinte orangée sent fortement le brome; elle cède d'ailleurs entièrement sa coloration au chloroforme. Nous nous trouvons en présence d'un phénomène analogue à celui que nous avons constaté pour le bromé de cocaïne.

Dans le chloroforme, le produit est très peu soluble. Dans l'éther acétique et l'éther ordinaire, il est insoluble. Son véritable solvant est l'acétone.

Analyse. — Il est impossible de doser l'eau de cristallisation, le produit ne supportant pas la température de 100° à l'air, ainsi que nous nous en sommes rendu compte par l'expérience du bloc de Maquenne.

(6) GORDIN et PRESCOTT, *Bull. Soc. chim.*, 1898, t. 20, p. 732, d'après *Am. Chem. Soc.*, t. 20, p. 329-338.

Brome total. — Substance, 0gr,2124; NO^3Ag $n/10$, 13cc,40; Br correspondant, 0gr,1072; Br 0/0 trouvé, 50,47 0/0; Br 0/0 calculé pour $C^{17}H^{23}Br^3NO^3.HBr$, 52,54 0/0.

Nous avons soumis le produit à un lavage prolongé au chloroforme, et après dessiccation dans le vide sulfurique, dosé le brome.

Substance, 0gr,2065; NO^3Ag $n/10$, 13cc,5; Br correspondant, 0gr,1080; Br 0/0 trouvé, 52,30 0/0; Br 0/0 calculé pour $C^{17}H^{23}Br^3NO^3.HBr$ 52,54 0/0.

Acide bromhydrique salifié (méthode de Mohr). — Le produit est dissous dans l'eau chaude et la solution, après refroidissement, est débarrassée du brome libéré par agitation avec le chloroforme.

Substance, 0gr,2117; NO^3Ag $n/10$, 7cc,40; Br correspondant, 0gr,0592; Br 0/0 (de HBr) trouvé, 27,16 0/0, Br 0/0 calculé pour 2 HBr, 26,31 0/0.

Br libéré par hydrolyse. — Le produit se comportant avec l'eau de la même façon que le dérivé de la cocaïne, nous l'avons soumis à l'action de ce solvant suivant le même procédé. Le brome rassemblé par le chloroforme a été dosé :

Substance, 0gr,2685; Hyposulfite $n/10$, 8cc,85; Br correspondant, 0gr,0708; Br 0/0 trouvé, 26,37 0/0; Br 0/0 calculé pour 2 Br, 26,27 0/0.

Cette action de l'eau nous permet de distinguer parmi les quatre atomes de brome du sel obtenu : deux atomes fixés, mais facilement libérables et deux autres dosables à l'état de HBr.

Bien que le produit ait fixé un atome de brome de plus que la cocaïne, nous pouvons le comparer en quelque sorte : il nous paraît que là aussi, deux atomes sont surajoutés et qu'il suffit de l'action de l'eau pour les libérer. Cependant, la présence d'un atome de plus décelable sous la forme de HBr est une différence très notable. Peut-être cet HBr supplémentaire n'est-il que le résultat de l'action de l'eau sur un troisième atome de brome surajouté.

3. *Préparation d'un dérivé bromé de la quinine.*

Les alcaloïdes du quinquina donnent avec le brome un assez grand nombre de combinaisons bien étudiées. Les unes sont des combinaisons de substitution telles que la monobromoquinine, la monobromocinchonine; la plupart sont des combinaisons d'addition ou bromures : dibromure de quinine $C^{20}H^{24}Br^2N^2O^2$, de cinchonine, de cinchonidine, préparés par Christensen (7). Ces dernières combinaisons donnent des sels, des bromhydrates en particulier et peuvent encore fixer deux atomes de brome supplémentaires. Les produits ainsi formés sont appelés perbromures. Le perbromure de la quinine est pour nous le plus intéressant. Sa formule serait :



$$C^{20}H^{24}Br^2N^2O^2 . 2HBr\text{-}Br^2$$

Christensen le prépare en dissolvant 12gr,60 de quinine base dans 100 cc. d'acide acétique à 90 0/0, contenant 12 gr. d'acide bromhy-

(7) A. Christensen, *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 63, p. 313-351 t. 69, p. 193-222.

drique à 50 0/0; cette solution est chauffée au B.-M. vers 60° et additionnée de 16gr,10 de brome. Par refroidissement lent et avec de grandes précautions, on obtient une poudre cristalline rouge orangé.

Le produit obtenu est soluble dans l'acide acétique à chaud sans décomposition. Dans l'eau et l'alcool, il libère deux atomes de brome que l'on peut doser par différentes méthodes : action sur une solution alcoolique d'iodure de potassium, action sur une liqueur titrée d'acide sulfureux et dosage en retour. Si l'on traite le produit par certains réducteurs (acide sulfureux, hyposulfite de soude, chlorure de zinc), les deux atomes de brome surajoutés passent à l'état d'acide bromhydrique et, dans la solution, le nitrate d'argent permet de doser quatre molécules d'acide bromhydrique. Il y a donc deux groupes de deux atomes de brome nettement différents : les uns très stables, les autres faiblement combinés. Christensen admet que les deux atomes de brome faiblement combinés forment avec les deux molécules d'acide bromhydrique un ensemble qui pourrait être envisagé comme un acide perbromique; la constitution de ces dérivés se rapprocherait ainsi de celle des périodures.

Notons encore que le perbromure de cinchonine a été préparé de façon différente par Burczewski et Dziurzynski en faisant simplement réagir le brome en solution sulfocarbonique sur une solution alcoolique de cinchonine. Ils obtiennent le dérivé $C^{19}H^{22}ON^2Br^2Br^2$ privé d'acide bromhydrique mais portant cependant ses deux groupes d'atomes différents.

Nous avons fait réagir sur le bromhydrate de quinine le mélange suivant :

Bromhydrate de quinine	5 gr.
HBr (48 0/0)	20 cc.
Perhydrol	4 cc.

On mélange les 20 cc. d'acide bromhydrique aux 5 gr. de bromhydrate de quinine. La dissolution est complète. Puis goutte à goutte et en agitant vigoureusement, on ajoute le perhydrol. Chaque affusion donne un précipité jaune qui se dissout. Puis, à un moment donné (3 cc. de perhydrol) tout se prend en masse. On ajoute alors un peu d'eau distillée avant de continuer l'addition de l'eau oxygénée.

Le produit obtenu est une poudre jaune orangé. Au bloc de Maquenne, elle charbonne vers 200°, sans fondre. Par un séjour prolongé à l'étuve à 100°, elle verdit rapidement jusqu'à devenir fortement fluorescente, si l'ébullition a été assez prolongée. L'acide acétique la dissout facilement surtout si l'on chauffe légèrement.

Analyse. — I. — *Dosage du brome total* (*deux dosages*) *:* Substance, 0gr,2303; NO^3Ag *n*/10, 16cc,95; Br correspondant, 0gr,1356; Br 0/0 trouvé, 58,90 0/0; Br 0/0 calculé pour : $C^{20}H^{24}Br^2O^2N^2.2HBr.Br^2$: 59,55 0/0.

Substance, 0gr,2414; NO^3Ag *n*/10, 17cc,95; Br correspondant, 0gr,1436; Br 0/0 calculé : 59,55 0/0.

II. — *Brome faiblement combiné* (*Technique Christensen*). — La prise d'essai a été dissoute dans une solution alcoolique d'iodure de potassium puis l'iode dégagé, dosé par l'hyposulfite de soude *n*/10.

Substance, 0gr,2718; hyposulfite *n*/10, 6cc,60; Br correspondant, 0gr,0528; Br 0/0 trouvé, 19,42 0/0: Br 0/0 calculé pour 2 Br, 19,85 0/0.

III. *Brome faiblement combiné et acide bromhydrique salifié* (*Technique Christensen*). — La prise d'essai a été agitée avec un peu de solution alcaline de Baubigny et Chavanne: le brome faiblement combiné est réduit en acide bromhydrique et l'alcaloïde portant encore deux atomes de brome précipite. Le mélange est filtré: le filtrat est précipité par 25 cc. de solution *n*/10 de nitrate d'argent, puis acidifié par l'acide nitrique et bouilli jusqu'à clarification Après refroidissement, l'excès de nitrate d'argent a été dosé par le sulfocyanate d'ammonium en solution *n*/10.

Substance, 0gr,3121; NO^3Ag *n*/10, 15cc,05; Br correspondant, 0gr,i2i4, Br 0/0 trouvé, 38,87 0/0; Br 0/0 calculé pour 4 HBr, 39,70 0/0.

Le dérivé halogéné de la quinine que nous avons obtenu renferme donc 2HBr et quatre atomes de brome, parmi lesquels deux semblent être faiblement combinés et peuvent être dosés en acide bromhydrique après réduction. Il semble bien que ce produit présente la composition et les caractères (solubilité dans l'acide acétique, action de l'eau bouillante, obtention d'un corps brun par la chaleur ou les alcalis) décrits par Christensen pour le perbromure de quinine.

4. *Préparation d'un dérivé bromé de la spartéine.*

La spartéine a fait l'objet de nombreuses études au point de vue de la fixation de l'iode en particulier. Ayant fait agir le mélange $HBr + H^2O^2$ sur la spartéine, nous avons éprouvé beaucoup de difficultés pour l'obtention d'un produit sec : dans nombre d'essais, nous avons obtenu des huiles ou des masses pâteuses rouges qui se concrétaient lentement en corps excessivement durs.

A partir des proportions : 1 p. de HBr pour 10 p. d'eau oxygénée, les résultats ont été meilleurs : on obtient des précipités jaunes se formant de plus en plus lentement. En nous plaçant dans les conditions semblant donner les meilleurs résultats, c'est-à-dire en opérant sur le bromhydrate de spartéine obtenu extemporanément par précipitation du sulfate par la soude et redissolution des gouttelettes huileuses dans l'acide bromhydrique du réactif et en employant des quantités d'acide bromhydrique calculées pour fixer 2 Br sur la molécule puis, aucune réaction ne s'étant déclanchée, en ajoutant peu à peu de nouvelles quantités de HBr et de H^2O^2, le précipité jaune s'est formé normalement. Au bout de 8 jours, nous l'avons recueilli et lavé à l'eau froide jusqu'à absence de réaction acide. Il pesait seulement 1gr,90, mais était très volumineux.

Examiné au microscope, il paraît amorphe. Au bloc de Maquenne, il devient pâteux, après avoir fortement bruni, vers 125-130°. Par contre, en tube capillaire, au bain d'huile, par fusion instantanée,

il devient brusquement huileux à 92° (point de fusion corrigé). Insoluble dans l'eau, il est très soluble dans l'alcool à 96°, en tiédissant un peu. Il est très soluble dans l'acétone à froid et sa solution, au bout de peu de temps, devient fortement lacrymogène (probablement par formation de bromacétone). Par addition d'eau, elle louchit sans précipiter. Par évaporation, elle abandonne un produit jaune, fondant à la même température et paraissant constitué de grains très petits, au microscope. Nous avons essayé de le faire recristalliser suivant la technique indiquée par Corriez pour le perbromure de spartéine : mais dans l'acide bromhydrique officinal, à chaud, il devient pâteux, rouge et ne se dissout plus.

Analyse. — Dosage de Br total : Substance, 0gr,1956; NO^3Ag $n/10$, 15cc,50; Br correspondant, 0gr,124; Br 0/0 trouvé, 63,39 0/0; Br 0/0 calculé pour $C^{15}H^{26}N^2Br^3.2HBr$ 62,89 0/0.

Deuxième dosage : Substance, 0gr,2313; NO^3Ag $n/10$, 18cc,25 Br correspondant, 0gr,146; Br 0/0 trouvé, 63,11 0/0; Br 0/0 calculé, 62,89 0/0.

Nous avons essayé le *dosage du brome d'addition*, suivant la technique indiquée par Corriez. Une prise d'essai de 0gr,506 fut triturée au mortier avec 1gr,50 environ d'iodure de potassium et 15 cc. d'eau. Un précipité rouge de dérivé iodé se forma : le mélange fut alors versé dans un Erlenmeyer et additionné de 25 cc. d'hyposulfite $n/10$. Le précipité se redissout lentement en donnant une coloration rouge an mélange; nous avons ajouté de nouvelles quantités d'hyposulfite jusqu'à concurrence de 100 cc. Non seulement le mélange ne s'est pas décoloré, mais la coloration s'est accentuée peu à peu jusqu'à prendre une magnifique teinte rouge violacé. Par suite de cette réaction inattendue, nous avons dû renoncer à ces procédés de dosage du brome surajouté.

Nous avons donc obtenu, par action de l'acide bromhydrique dilué en proportions convenables dans l'eau oxygénée, un corps jaune amorphe, fondant nettement vers 92° en une huile rouge, présentant une teneur en brome de cinq atomes pour une molécule de spartéine, semblant différer du perbromure décrit par Corriez. Cependant, étant donné son état amorphe et les difficultés rencontrées pour étudier la répartition du brome, nous ne saurions encore être trop réservés sur l'individualité de ce produit.

5. *Préparation d'un dérivé bromé de la strychnine.*

Depuis longtemps, l'action des halogènes sur la strychnine est utilisée comme réaction de cet alcaloïde. La formation d'un précipité blanc de trichlorostrychnine, connue sous le nom de réaction de Pelletier, est utilisée sous de nombreuses formes différentes par beaucoup d'auteurs.

Les dérivés chlorés sont assez nombreux. On peut fixer depuis un jusqu'à quatre et même six atomes de chlore sur la molécule de la strychnine.

Parmi les dérivés bromés, nous devons distinguer les produits

de substitution vraie : monobromo, dibromostrychnines et les produits d'addition que nous appellerons bromures (ceux-ci, toutefois, doivent rester distincts des véritables sels : bromhydrates, chlorhydrates, etc.).

Nous envisagerons tout d'abord dans les produits de substitution la monobromostrychnine $C^{21}H^{21}BrN^2O^2$, existant sous deux formes isomères : la forme α, préparée par Shenstone et par Beckurts, en 1885, et la forme β, obtenue par Löbesch et Shoop. Les sels ont été préparés par Beckurts et par Shenstone, qui signalent, en particulier, le *dibromure de monobromostrychnine* $C^{21}H^{21}BrN^2O^2Br^2$ formé par addition de deux atomes de brome sur la molécule déjà substituée une fois.

Nous avons entrepris de faire réagir le brome sur la strychnine par l'intermédiaire du mélange $HBr + H^2O^2$. Ayant procédé à une série d'essais préliminaires comportant des dilutions de plus en plus grandes en HBr, nous avons constaté la formation de précipités jaunes avec les concentrations les plus élevées. Aux grandes dilutions, aucun précipité n'apparaissait. Parfois une cristallisation blanche précédait la réaction. Cette cristallisation était constituée uniquement par du bromhydrate de strychnine insolubilisé par la présence de HBr, ainsi que nous avons pu nous en assurer d'ailleurs expérimentalement.

Les proportions de réactifs qui nous ont donné les meilleurs résultats ont été :

Strychnine base	5 gr.
Eau distillée....................	400 cc.
HBr concentré....................	12cc,5
H^2O^2 (perhydrol)................	30 cc.

La strychnine pulvérisée est délayée et dissoute par addition d'HBr. L'eau oxygénée est ajoutée en dernier lieu et la réaction se poursuit lentement pendant deux jours. Le précipité formé est alors recueilli; les eaux-mères sont restées constamment limpides. Lavé et séché, le produit pèse 7gr,35.

C'est une poudre jaune verdâtre, amorphe (même au microscope). Elle est insoluble dans l'eau et brunit à l'ébullition en donnant au liquide une faible coloration jaune. Dans l'alcool, elle est un peu soluble à froid, plus soluble à chaud, en laissant un résidu brun visqueux, vers 75°. Par refroidissement, ou par addition d'eau, la solution alcoolique laisse déposer en faible quantité une poudre blanche qui, au microscope, paraît formée de petits grains très réguliers, mais dont on peut difficilement affirmer la nature cristalline. Cette poudre donne avec SO^4H^2 et le bichromate de faibles stries bleuâtres disparaissant très vite. Dans le chloroforme, notre produit jaune est très peu soluble, se transformant, par contact un peu prolongé, en un produit brun verdâtre. Dans l'éther, il est insoluble. L'acide acétique le dissout très facilement à chaud. Au bloc de Maquenne, il brunit et charbonne sans fondre vers 200°.

Réactions.

I. — *Avec SO^4H^2 et le bichromate.*

a) *Produit fraichement préparé.* — Stries violettes fugaces au contact des grains de bichromate, puis coloration verte générale très intense et très stable. Certaines portions cependant n'ont pas donné de vert, mais un peu de rouge-cerise, après quelques stries violettes.

b) *Après quelques jours.* — Ayant essayé de nouveau le produit, nous n'avons plus obtenu la réaction verte, mais simplement quelques stries bleuâtres fugaces avec un peu de rouge vers la fin.

2. *R. de Mandelin (au sulfo-vanadate d'ammonium).*

Le produit donne une coloration brune sans apparition de violet alors que la strychnine développe une série de colorations allant du violet bleu au rouge-cerise.

3. *R. de la bromo-hydrostrychnine de Denigès.*

Ayant préparé le réactif hydro-strychnique avec le bromé obtenu nous n'avons observé qu'une faible coloration rose à chaud disparaissant par le refroidissement. Essayé ensuite avec un peu d'eau de brome, le réactif a donné la coloration habituelle. La réaction ne se produit donc pas sans addition de brome libre avec le bromé.

Analyse du produit. — *Brome total* : I. — Substance, $0^{gr},2734$; NO^3Ag $n/10$, $14^{cc},05$; Br correspondant, $0^{gr},1124$; Br 0/0 trouvé, 41,15 0/0; Br 0/0 calculé pour $C^{21}H^{21}BrN^2O^2.Br^2$, 41,80 0/0.

II. — *Substance*, $0^{gr},2217$; NO^3Ag $n/10$, $11^{cc},45$; Br correspondant, $0^{gr},0916$; Br 0/0 trouvé, 41,32 0/0; Br 0/0 calculé, 41,80 0/0.

Acide bromhydrique salifié. — Nous avons essayé le dosage par la méthode de Léger, le produit étant insoluble dans l'eau, mais les chiffres obtenus à plusieurs reprises sont peu satisfaisants : (deux dosages).

I. — Substance, $0^{gr},1900$; NaOH $n/10$, $4^{cc},45$; Br correspondant, $0^{gr},0356$; Br 0/0 (de HBr) trouvé, 18,73 0/0.

II. — Substance, $0^{gr},2333$; NaOH $n/10$, 6 cc.; Br correspondant, $0^{gr},048$; Br 0/0 (de HBr) trouvé, 20,57 0/0; Br 0/0 calculé pour 1 HBr, 13,93 0/0; Br 0/0 calculé pour 2HBr, 27,96 0/0.

Brome d'addition. — Suivant les indications données par Kippenberger pour le dosage du brome d'addition dans les bromures de strychnine, nous avons essayé ce dosage sur le produit analysé :

Substance, $0^{gr},3412$; hyposulfite $n/10$, $11^{cc},5$; Br 0/0 trouvé, 26,96 0/0; Br 0/0 calculé pour 2Br, 26,86 0/0.

Les chiffres trouvés dans les dosages de brome sur les produits résultant des différentes préparations sont suffisamment concordants pour affirmer que la réaction ainsi pratiquée nous a mis en présence d'un dérivé de la strychnine renfermant trois atomes de brome. Ce dérivé est le seul que nous ayons pu obtenir dans les différents essais effectués; deux de ses atomes de brome sont particulièrement labiles. Si nous le comparons avec ceux qui ont été décrits précédemment, il nous semble que le produit étudié se rapproche plutôt du dibromure de monobromostrychnine.

6. *Préparation de dérivés bromés de la morphine et de l'héroïne.*

1° *Obtention d'un dérivé monobromé de la morphine.*

L'action des vapeurs de brome sur la morphine anhydre conduit à une absorption de brome et à un dégagement de HBr; mais il ne se fait pas seulement un dérivé de substitution, il y a oxydation et formation d'oxydimorphine. Par contre, la diacétylmorphine peut être directement bromée. Vongerichten en 1897, a obtenu le dérivé monobromé $C^{17}H^{16}BrNO^3(OC^2H^3O)^2$ en faisant réagir simplement le brome sur la base en suspension dans l'eau. Par recristallisation dans l'alcool méthylique, il obtient des prismes fondant à 208°. Elle jouit de la propriété très intéressante de perdre complètement les deux groupements acétylés sous l'action du méthylate de sodium pour donner le dérivé monobromé de la morphine. C'est en effet grâce à cette propriété que l'on peut préparer la monobromomorphine à partir de la diacétylmorphine, les oxydations dues à l'action du brome étant moins à craindre avec ce dernier corps. D'autre part, le fait que, contrairement à la morphine la bromomorphine n'est pas transformée en oxydimorphine par les agents d'oxydation, semble indiquer que le brome substitue l'atome d'hydrogène qui part sous l'influence des oxydants.

En faisant agir le mélange $HBr + H^2O^2$ sur le chlorhydrate de morphine, nous avons utilisé plusieurs formules renfermant des proportions différentes de réactifs. Deux de ces formules ont abouti au même produit : le bromhydrate de morphine monobromée. Une troisième donna un produit différent que nous étudions par la suite. Les deux formules utilisées étaient les suivantes :

I.	Chlorhydrate de morphine	5 gr.
	Eau oxygénée	150 cc.
	Acide bromhydrique	2 cc

Il se fait un précipité blanc, recueilli après 3 jours de contact, lavé et séché, pesant 3gr,30, recristallisé dans l'eau bouillante (60 cc.).

II.	Chlorhydrate de morphine	2 gr.
	Acide bromhydrique	10 cc.
	Eau oxygénée	5 cc.

Le tout se prend rapidement en masse, recueillie après un jour de contact, lavée et séchée. Nous avons procédé à la recristallisation de ce deuxième produit comme pour le premier.

On obtient ainsi des aiguilles blanches très fines, soyeuses, très solubles dans l'eau chaude, mais très peu dans l'eau froide : 0,43 0/0 à 17°. Au bloc de Maquenne ou en tube capillaire, au bain d'huile progressif, le produit charbonne et semble se liquéfier un peu vers 221°. Examiné au polarimètre, en solution aqueuse à 0,50 0/0 préparée extemporanément, ce produit a présenté la même déviation qu'une solution de chlorhydrate de morphine du même titre, soit : — 1°15'.

L'analyse a porté sur l'eau de cristallisation, le brome total et l'acide bromhydrique salifié.

Eau de cristallisation. — Substance, 1gr,4216; Perte à 100°, 0gr,1612; H^2O 0/0, 11,33 0/0; calculé pour 3H^2O, 10,82 0/0.

Dosage du brome. 1. Produit brut avant recristallisation. — Substance, 0gr,2013; NO^2Ag *n*/10, 7cc,34; Br correspondant, 0gr,05872; Br 0/0 trouvé, 29,17 0/0; Br 0/0 calculé pour $C^{17}H^{18}NO^3Br.HBr.3H^2O$, 32,06 0/0.

2. *Produit recristallisé (deux dosages).* — A. Substance, 0gr,2415; NO^3Ag *n*/10, 9cc,70; Br correspondant, 0gr,07768; Br 0/0 trouvé, 32,10 0/0; Br 0/0 calculé, 32,06 0/0.

B. Substance, 0gr,2398; NO^3Ag *n*/10, 9cc,70; Br correspondant, 0gr,7768; Br 0/0 trouvé, 32,42 0/0; Br 0/0 calculé, 32,06 0/0.

Acide bromohydrique salifié (par la méthode de Mohr, après dissolution du produit dans l'eau).

Substance, 0gr,1987; NO^3Ag *n*/10, 4 cc.; Br correspondant, 0gr,032; Br 0/0 de HBr trouvé, 16,10 0/0 ; Br 0/0 de HBr calculé pour 1 HBr, 16,03 0/0.

Etant donné l'action oxydante du brome et de l'eau oxygénée, nous avons voulu nous rendre compte de la transformation possible de la morphine en oxydimorphine; pour cela, nous avons tout d'abord soumis notre produit à l'action du réactif de Marquis. Nous avons ainsi obtenu la réaction violette intense de la morphine, avec quelques stries verdâtres. Afin d'obtenir plus de certitude, nous avons eu recours aux réactions de l'oxydimorphine signalées par Leulier et Dubreuil. Pour cela, nous avons préparé un peu d'oxydimorphine suivant la technique utilisant le sulfate de cuivre comme catalyseur et pratiqué la réaction en triturant dans un verre de montre une trace de bioxyde de baryum sec et deux à trois gouttes de réactif de Marquis. L'oxydimorphine nous a donné la coloration vert émeraude caractéristique, la morphine

bromée a développé une teinte pourpre foncée, absolument exempte de toute strie verte.

Nous pensons donc bien pouvoir conclure que nous avons obtenu le bromhydrate de morphine monobromée parfaitement cristallisé avec $3H^2O$ et sans qu'il y ait production d'oxydimorphine.

2° *Obtention d'un dérivé monobromé de l'héroïne.*

Quant au dérivé de l'héroïne, nous l'avons préparé de la manière suivante : lorsqu'on traite 2 gr. d'héroïne par 10 gr. de HBr et 100 gr. d'eau oxygénée, on obtient un précipité jaune, comme pour la morphine, mais ce précipité se résinifle. Lorsqu'on traite 2 gr. d'héroïne par 10 gr. de HBr et 6 gr. d'eau oxygénée, on a d'abord une solution puis un précipité blanc. En ajoutant au mélange 100 cc. d'eau distillée, le précipité augmente de volume. Recueilli et lavé jusqu'à absence de réaction acide, il donne au réactif de Marquis une coloration saumon, puis verte. puis violette.

Le produit obtenu est directement cristallisé. Examiné au microscope, on y distingue de fines aiguilles. Disposant d'une faible quantité de produit, nous n'avons pu procéder au dosage de l'eau de cristallisation.

Dosage du brome. — Substance, $0^{gr},2390$; NO^3Ag $n/10$, $9^{cc},15$; Br correspondant, $0^{gr},0732$; Br 0/0 trouvé, 30,64 0/0 ; Br 0/0 calculé pour $C^{17}H^{16}NO^3Br(OC^2H^3O)^2.HBr$, 30,24 0/0.

Dosage de HBr (Méthode de Mohr). — Substance, $0^{gr},1711$; NO^3Ag $n/10$, $3^{cc},20$; Br correspondant, $0^{gr},0256$; Br 0/0 trouvé, 14,96 0/0 ; Br 0/0 calculé pour 1 HBr, 15,12 0/0.

Le mode de préparation utilisé nous a donné le bromhydrate de monobromodiacétylmorphine.

3° *Obtention d'un dérivé tétrabromé de la morphine.*

Dans un mémoire présenté à la Société chimique de France et publié dans le *Bulletin de la Société Chimique*, en 1898, Causse étudiait les dérivés tri et tétrabromés de la morphine et indiquait les modes de préparation de deux variétés α et β du bromhydrate de tétrabromomorphine. Il décrit l'isomère β comme des cristaux jannes infusibles, insolubles en toutes proportions dans l'alcool méthylique, éthylique et l'acétone.

Il prépare aussi la tétrabromomorphine base à partir du dérivé α et conclut que « la substitution bromée de la morphine, en tant que composé défini, semble limitée au quatrième degré. Lorsque la bromuration a lieu en présence d'acide bromhydrique concentré, l'action du brome est régulière et aboutit à des composés cristallisés. »

La formule utilisée par nous, pour la bromuration était la suivante :

Chlorhydrate de morphine	2 gr.
Acide bromhydrique.............	10 cc.
Eau oxygénée	100 cc.

Il apparaît un précipité jaune qui se redissout partiellement : puis la liqueur se trouble à nouveau et il réapparaît un précipité. Il a été recueilli et lavé. C'est un produit jaune, insoluble dans l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'acétone, infusible (il charbonne sans fondre, à partir de 200°).

Analyse. — *Brome total* : Substance, $0^{gr},2163$; NO^3Ag $n/10$, $15^{cc},6$; Br correspondant, $0^{gr},1248$; Br 0/0 trouvé, 57,69 0/0 ; Br 0/0 calculé pour $C^{17}H^{15}Br^2NO^3.HBr$, 58,6 0/0.

HBr salifié (*méthode Léger*). — Substance, $0^{gr},2714$; NaOH $n/10$, $4^{cc},05$; Br 0/0 de HBr trouvé, 11,94 0/0 ; Br 0/0 calculé pour 1 HBr, 11,72 0/0.

Essayé au réactif de Marquis, le produit donne une coloration orangée. Le réactif de l'oxydimorphine donne exactement la même coloration.

L'analyse nous montre que le produit obtenu est bien le bromhydrate de tétrabromomorphine et les propriétés d'infusibilité, de solubilité dans l'alcool méthylique à froid nous permettent de conclure en faveur de l'isomère β, dont la formation pouvait en effet être prévue par suite de l'action favorisante de l'eau oxygénée.

La méthode de bromuration utilisée a donc permis d'obtenir à volonté, en calculant les quantités de brome dégagées, soit le bromhydrate de morphine monobromée, obtenu directement sans passer par le dérivé de l'héroïne, soit le bromhydrate de tétrabromomorphine β. L'action sur l'héroïne a donné le bromhydrate de monobromodiacétylmorphine.

Toxicité de la morphine bromée et de l'héroïne bromée comparée à celle de la morphine.

Le caractère nettement cristallisé et la solubilité relative de ces deux produits nous ont permis d'étudier leur toxicité sur la souris blanche et de la comparer à celle de la morphine.

Les souris utilisées étaient d'un poids moyen de 20 gr. Lorsqu'elles étaient d'un poids trop différent, les doses injectées étaient calculées proportionnellement ; celles que nous indiquons ici correspondent à la souris type de 20 grammes. Les injections étaient faites dans le péritoine avec des solutions de titres variant de 1 0/0 à 0,50 0/0. Voici les résultats obtenus :

Bromhydrate de morphine monobromée.

Dose: *1 centigramme*. — Au bout de 20 minutes, crises tétaniques. Respiration de Cheyne-Stokes. Mort en 25 minutes.

Dose: *0cgr,75*. — Mort au bout de 2 heures.

Dose: *0cgr,50*. — Un peu de paralysie des pattes postérieures; survie.

Dose: *0cgr,25*. — Simple engourdissement du train postérieur.

La dose de 1 centigramme pour 20 gr. semble assez voisine de la dose limite; elle correspond à 0gr,50 par kilogramme d'animal.

Bromhydrate d'héroïne monobromée.

Dose: *1 centigramme*. — Mort en 20 minutes avec les mêmes symptômes.

Dose: *0cgr,50*. — Mort en 20 minutes.

Dose: *0cgr,25*. — Mort en 3 heures.

Dose: *0cgr,10*. — Survie sans modifications.

La dose de 0cgr,25 pour 20 grammes semble limite; elle correspond à 0gr,125 par kilogramme d'animal.

Chlorhydrate de morphine.

Dose: *2 centigrammes*. — Mort en 1/2 heure avec les mêmes symptômes que pour les dérivés bromés.

Dose: *1cgr,50*. — Survie après une simple paralysie du train postérieur.

Dose: *1 centigramme*. — Survie.

Nous pouvons admettre une dose de 2 centigrammes pour 20 gr. dans les conditions de nos expériences, soit 1 gr. par kilogramme d'animal.

En comparant ces trois séries d'essais, nous nous bornerons à faire un parallèle entre les doses minima de nos produits nécessaires pour tuer les animaux expérimentés et nous pouvons ainsi conclure que si la toxicité du chlorhydrate de morphine est représentée par 1, les toxicités relatives de la morphine monobromée et de l'héroïne monobromée, se sont montrées respectivement de 2 et de 8. Il semble donc que l'introduction d'un atome de brome ait augmenté la toxicité de l'alcaloïde et que cette augmentation de toxicité soit particulièrement sensible pour l'héroïne, déjà très active par elle-même.

N° 52. — Sur la bromuration de la novocaïne par le mélange hydracide-eau oxygénée; par Albert MOREL, Albert LEULIER et Paul DENOYEL.

(15.3.1929.)

Alors que les dérivés bromés de l'acide anthranilique sont assez nombreux, ceux de l'acide paraminobenzoïque ne sont encore qu'au nombre de deux. Le dérivé bibromé en 3.5 est le plus anciennement connu. Il a été préparé par Beilstein et Geitner en ajoutant de l'eau de brome à une solution chlorhydrique d'acide paraminobenzoïque et en le séparant de la tribromaniline formée par dissolution dans l'ammoniaque et reprécipitation par l'acide chlorhydrique. Suivant les indications de l'un de nous (Leuller), Dinet a préparé, par action du mélange $HBr + H^2O^2$, le dérivé bibromé de l'acide *p*-aminobenzoïque, ainsi que les dérivés bromés de deux de ses éthers : l'anesthésine ou *p*-aminobenzoate d'éthyle, le scuroforme ou *p*-aminobenzoate de butyle. L'anesthésine et le scuroforme donnent des dérivés monobromés. Par la suite (juillet 1928), Dinet a préparé, en appliquant la même méthode, le dérivé monobromé de l'acide paraminobenzoïque obtenu ainsi pour la première fois. Nous-mêmes, dans la même série de produits, ayant fait réagir le mélange $HBr + H^2O^2$ sur la novocaïne ou chlorhydrate de para-amino-benzoyldiéthylaminoéthanol, nous avons obtenu un corps blanc cristallisé, peu soluble, qui se sépare du milieu réactionnel par précipitation. C'est ce dérivé que nous nous sommes proposés d'étudier.

L'application de la méthode d'halogénation, dont nous avons dans le mémoire précédent fait connaître les résultats qu'elle nous a donnés sur quelques alcaloïdes naturels, nous a dans ce cas conduits à la préparation d'un bromhydrate de dibromo-novocaïne, dont nous avons préparé également d'autres sels, parmi lesquels le chlorhydrate nous a paru être le plus soluble.

L'expérimentation pharmacodynamique de ce dernier sel nous a montré que. sur la cornée du lapin, il serait 10 fois plus anesthésique que la novocaïne et aussi actif que la cocaïne elle-même, mais que sur la souris, tout au moins, il semble être 10 fois plus toxique que la novocaïne et 3 fois plus que la cocaïne.

Formule de préparation :

Novocaïne......................	5 gr.
HBr............................	5 cc.
Eau oxygénée....................	50 cc.

Au bout d'une heure, il se fait un abondant précipité blanc ; le lendemain tout est pris en masse, et les cristaux sont séparés,

lavés à fond et séchés à l'air libre. Le produit ainsi obtenu est blanc, très bien cristallisé. Il ne contient pas d'eau de cristallisation et il fond à 217° en tube effilé au bain d'huile.

Dosage du brome. — Substance, 0gr,2382; NO^3Ag N/10, 14cc,90; Br correspondant, 0gr,1192; Br 0/0 trouvé, 50,04 0/0; Br 0/0 calculé pour $C^{13}H^{18}Br^2N^2O^2$.HBr, 50,52 0/0.

Dosage de HBr salifié (méthode de Mohr). — Substance, 0gr,2281; NO^3Ag N/10, 5cc.89; Br correspondant, 0gr,04712; Br 0/0 trouvé, 16,70 0/0; Br 0/0 calculé pour 1 HBr, 16,84 0/0.

D'après les chiffres obtenus dans ces dosages, il semble logique d'admettre la formule : $C^{13}H^{18}Br^2N^2O^2$.HBr et de faire de la novocaïne bromée, le bromhydrate de 3.5-dibromo-*p*-aminobenzoyl-diéthyl-aminoéthanol, constitution qui la rattacherait au dérivé dibromé déjà connu de l'acide *p*-aminobenzoïque.

En concentrant le mélange réactionnel, la réaction s'accélère, les produits sont jaune orangé; par recristallisation, ils donnent le dérivé bibromé très pur. Dans certaines conditions mal définies, on peut obtenir un corps rouge, de forte teneur en brome, mais très probablement impur et qui dans certains solvants (l'eau ou l'alcool), se transforme en dérivé blanc et brome libre. Le dérivé bibromé est donc bien le produit principal de la réaction et tous les composés mal définis obtenus en quelques cas particuliers ont donné, par recristallisation, ce dérivé bibromé.

Ce dérivé dibromé donne les réactions de coloration suivantes :

1. *Diazotation et copulation avec le β-naphtol.* — Cette réaction donne une belle coloration rouge orangé, légèrement différente du rouge violacé donné dans les mêmes conditions par la novocaïne.

2. *Réaction de Sanchez.* — Cette réaction de la novocaïne consiste à préparer le dérivé diazoïque par le nitrite de soude et l'acide sulfurique, à froid, puis à chauffer pour le transformer en phénol que l'on caractérise par la réaction rouge avec le réactif de Millon. Le dérivé bromé a été traité ainsi : 2 cc. de solution de bromé à 0,20 0/0, plus 2 gouttes de solution de nitrite de soude à 10 0/0, plus trois gouttes d'acide sulfuriqne concentré.

En chauffant, le mélange a pris une coloration jaune intense, alors qu'avec la novocaïne, cette coloration ne se produit pas. L'addition de cinq gouttes de réactif de Millon n'a pas modifié cette coloration, alors qu'avec la novocaïne, elle provoque l'apparition de la réaction rose caractéristique des phénols. Cette coloration jaune est insoluble dans l'éther et le chloroforme. Le mélange snlfonitrique, même à chaud, ne la produit pas. Le diazoïque obtenu par action de HCl et NO^2Na, à froid, donne, à chaud, la même réaction. Cette coloration semble due à un dérivé résultant de la décomposition du diazoïque par la chaleur : le stade diazoïque semble, en effet, nécessaire, car l'addition d'acide sulfurique et de nitrite de soude *à chaud*, ne donne aucune coloration. Cette réac-

tion est assez sensible et peut distinguer la novocaïne de son dérivé bromé.

Solubilités. — En vue de l'étude pharmacodynamique du dérivé bibromé, nous avons dû nous occuper de ses solubilités dans l'eau distillée et dans le sérum physiologique aux différentes températures et ces solubilités étant relativement faibles, nous avons été amenés à préparer une série de sels, autres que le bromhydrate, afin de connaître celui qui, par sa plus grande solubilité, se prêterait le mieux aux essais physiologiques.

La technique de préparation de ces différents sels est très simple et reste la même quel que soit le sel préparé; le bromhydrate est dissous dans une quantité d'eau suffisante et traité par la soude en quantité calculée pour obtenir la précipitation complète de la base en une émulsion laiteuse, très stable; la base est, en effet, huileuse. Elle est difficile à séparer et il est préférable, pour préparer les sels, de la redissoudre directement par addition de l'acide en quantité calculée. On concentre la solution limpide, par évaporation à feu nu, jusqu'à 40-50 cc. A ce moment, on abandonne au repos. Par refroidissement, il se forme une abondante cristallisation du sel préparé : on filtre, lave à l'eau distillée froide et sèche dans le vide sulfurique. Nous avons ainsi préparé le chlorhydrate, le sulfate, le nitrate et l'acétate. En groupant les résultats obtenus dans l'étude de la solubilité, nous pouvons dire que, de tous les sels de la novocaïne bibromée essayés par nous, le chlorhydrate est le plus soluble dans l'eau distillée; 0,725 0/0 à 17°.

Dans le sérum physiologique, les produits sont moins solubles. A la température ordinaire, le chlorhydrate est soluble a 0,20 0/0 environ. A 37°, la solubilité augmente et atteint 0,40 0/0. Mais dans tous les solvants, les sursaturations se produisent très facilement. Les réactions acides semblent brusquer les cristallisations du produit; les réactions légèrement alcalines semblent au contraire les gêner.

Pouvoir anesthésique.

Afin de nous rendre compte des modifications apportées au pouvoir anesthésique de la novocaïne par l'introduction dans sa molécule de deux atomes de brome, nous avons entrepris de comparer les actions anesthésiques de la novocaïne et de son dérivé bromé en utilisant la méthode décrite par J. Régnier, dans un article du *Bulletin des Sciences Pharmacologiques* (1923, p. 580-616), intitulé : « Mesure de l'anesthésie sur les terminaisons nerveuses », méthode utilisée dans la suite par son auteur, pour l'étude pharmacodynamique du chlorhydrate de cocaïne, et plus récemment encore, en collaboration avec Sallé, pour l'étude comparative des pouvoirs anesthésiques de benzhydrylamines mono- et dialcoxylées.

Comparaison du bromhydrate de bromonovocaïne en solution à 0,50 0/0 avec la novocaïne et le chlorhydrate de cocaïne.

La solution à 0,50 0/0 était préparée extemporanément et utilisée pendant le temps encore assez long (12-15 heures) où elle reste en sursaturation.

Bromhydrate de bromonovocaïne à 0,50 0/0.

Lapins (série 1)	I	II	III	IV
Œil droit	515	647	343	556
Œil gauche	875	525	624	363
Moyenne	**548,5**			

Novocaïne à 5 0/0 (1).

Lapins (série 1)	I	II	III	IV
Œil droit	462	477	405	377
Œil gauche	428	313	520	274
Moyenne	**407**			

Chlorhydrate de cocaïne à 1 0/0.

Lapins (série 1)	I	II	III	IV
Œil droit	1.195	980	989	833
Œil gauche	1.286	1.239	828	621
Moyenne	**985,12**			

Sachant que la novocaïne en solution à 5 0/0 donne un chiffre moyen de 407, et à 10 0/0 un chiffre de 858,07, nous pouvons calculer facilement le titre de la solution de novocaïne qui aurait donné la même anesthésie (588,5) que le bromhydrate de bromonovocaïne à 0,50 0/0. Ce titre est de 6,56 0/0.

La solution de novocaïne à 6,56 0/0 ayant même pouvoir anesthésique que la solution de dérivé bromé à 0,50 0/0, nous pouvons conclure que le bromhydrate de bromonovocaïne est $\frac{6,56}{0,50} = 13,12$ fois plus actif que la novocaïne.

(1) La solution de novocaïne à 0gr,50 0/0 essayée dans les mêmes conditions, n'a produit aucune altération même passagère de la sensibilité cornéenne.

D'autre part, en appliquant les mêmes calculs à la solution de chlorhydrate de cocaïne à 1 0/0 (dont le chiffre est assez voisin de celui de la solution de novocaïne à 10 0/0), nous trouvons que la solution de novocaïne de pouvoir anesthésique équivalent serait au titre de 11,39 0/0. Il s'ensuit donc que la novocaïne nous a paru 11,39 fois moins active que le chlorhydrate de cocaïne, résultat conforme à ceux de J. Régnier, qui a conclu que « à toutes les concentrations actives, la novocaïne se montre 10 à 13 fois moins active que le chlorhydrate de cocaïne ».

Enfin nous pouvons tirer comme troisième conclusion de cette première série d'expériences que les rapports entre les pouvoirs anesthésiques de la bromonovocaïne et de la novocaïne d'une part, du chlorhydrate de cocaïne et de la novocaïne d'autre part, étant respectivement 13,12 et 11,39, la bromonovocaïne est sensiblement aussi active que le chlorhydrate de cocaïne.

Ayant mesuré le p_H de la solution de bromonovocaïne à 0,50 0/0, nous l'avons trouvé égal à 4,35: la novocaïne, en solution au même titre, est au p_H 4,90. Le dérivé bibromé présente donc un p_H acide dans ses solutions aqueuses et il semble que ce p_H soit un peu plus acide que celui de la solution de novocaïne du même titre.

Comparaison du chlorhydrate de bromonovocaïne à 0,25 0/0 et de la novocaïne.

Cette deuxième série a été entreprise pour vérifier la première avec des titres de solutions différents et un sel différent pour étudier l'action de l'acide salifiant. La série de lapins aussi a été changée, ainsi que le crin utilisé (celui-ci est resté cependant d'un diamètre comparable).

Chlorhydrate de bromonovocaïne à 0,25 0/0.

Lapins (série 2)	V	VI	VII	VIII
Œil droit..............	307	347	340	448
Œil gauche.............	398	319	309	328
Moyenne	**349,5**			

Novocaïne à 2,50 0/0.

Lapins (série 2)	V	VI	VII	VIII
Œil droit..............	307	419	332	392
Œil gauche.............	313	287	495	309
Moyenne	**356,75**			

Dans cette série, la novocaïne en solution dix fois plus concentrée s'est montrée aussi active que le dérivé bibromé. Nous avons donc

bien encore une confirmation des premières expériences. D'autre part, la substitution de HCl à HBr comme acide salifiant ne semble pas avoir eu d'influence marquée.

Solutions de bromonovocaïne et de novocaïne avec adrénaline.

La troisième série d'expériences porte sur des solutions de chlorhydrate de bromonovocaïne et de novocaïne à 0,25 0/0 et à 2,50 0/0, additionnées de solution d'adrénaline à 1 p. 1000, dans la proportion de 50 gouttes pour 100 cc. de solution d'anesthésique. C'est encore la deuxième série de lapins qui a été utilisée, en remplaçant toutefois le lapin VIII devenu subitement réfractaire à toute anesthésie.

Chlorhydrate de bromonovocaïne à 0,25 0/0 avec adrénaline.

Lapins (série 2)	V	VI	VII	IX
Œil droit...............	432	439	268	317
Œil gauche.............	488	518	391	367
Moyenne	**401,37**			

Novocaïne à 2,50 0/0 avec adrénaline.

Lapins (série 2)	V	VI	VII	IX
Œil droit...............	460	466	314	377
Œil gauche.............	423	509	174	403
Moyenne	**390,75**			

Nous constatons que l'adrénaline a augmenté, dans une certaine mesure, le pouvoir anesthésique des deux produits, mais que les deux solutions à 0,25 0/0 et à 2,50 0/0 restent encore comparables.

TOXICITÉ.

Nous avons étudié la toxicité du dérivé bromé sur la souris blanche, dans les conditions décrites plus haut pour la morphine et pour l'héroïne en essayant de même les toxicités de la novocaïne et de la cocaïne afin de pouvoir établir une comparaison.

Toxicité du chlorhydrate de bromonovocaïne.

Dose : 4 centigrammes. — **Mort en moins de 4 minutes avec paralysie des pattes et secousses du corps.**

Dose : *2 centigrammes.* — Mort en 3 minutes avec les mêmes symptômes.

Dose 1 centigramme. — Mort en 4 minutes avec les mêmes symptômes.

Dose : *0cgr,50.* — Paralysie des pattes et du train postérieur, mais retour à l'état normal au bout d'une heure. Survie.

La dose de 0cgr,50 pour 20 grammes d'animal semblant être la dose limite, nous avons injecté, dans ces conditions, un lot de six souris. L'une est morte de suite, une autre au bout de six minutes, deux autres ont été très touchées, mais se sont remises, les deux autres enfin se sont rétablies assez facilement. Nous pouvons donc considérer que la dose de 0cgr,50 pour 20 grammes de souris est la dose toxique limite, ce qui correspond, d'une façon plus générale, à une dose de 0gr,25 par kilogramme d'animal.

Nous avons essayé de même, mais plus sommairement, pour avoir des points de comparaison, la toxicité de la novocaïne et celle de la cocaïne Pour la novocaïne, la dose de 5 centigrammes pour 20 grammes nous a semblé être assez voisine de la dose toxique limite. Elle correspond à 2gr,50 par kilogramme d'animal., Pour le chlorhydrate de cocaïne, la dose de 1cgr,50 pour 20 grammes encore toxique, mais agissant lentement, peut être admise comme dose limite et correspond à 0gr,75 par kilogramme d'animal. Notons que l'empoisonnement par la cocaïne se produit avec un retard notable alors que la novocaïne et son dérivé bromé agissent plus rapidement. Cette différence dans le mode d'action est probablement due à l'action vaso-constrictive de la cocaïne qui diffuse moins vite que les deux autres poisons.

En comparant les doses toxiques ainsi déterminées, nous voyons que : le chlorhydrate de bromonovocaïne (dose toxique : 0gr,25 par kilogramme) est dix fois plus toxique que la novocaïne (2gr,50 par kilogramme) et 3 fois plus que la cocaïne (0gr,75 par kilogramme).

Il est curieux de noter l'ascension parallèle du pouvoir anesthésique et de la toxicité. Les variations de ces deux facteurs semblent bien dues à la substitution du brome dans le noyau, l'influence de cette substitution se retrouvant d'ailleurs de façon analogue chez d'autres anesthésiques locaux, tels que les benzhydrylamines.

N° 53. — Sur le dosage de l'azote nitrique par réduction alcaline avec la poudre d'aluminium ; par M. A. SEYEWETZ.

(4.3.1929.)

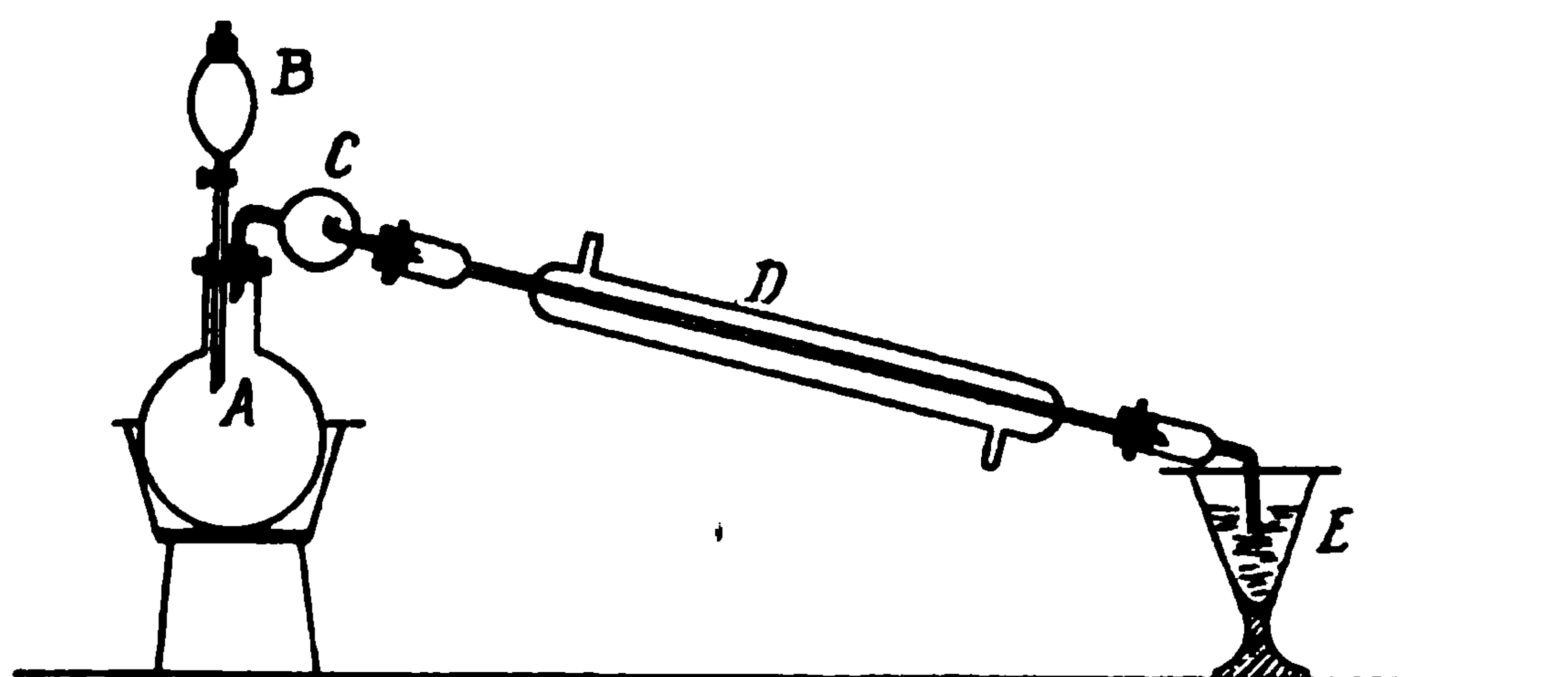
J'ai indiqué avee M. Salque (1) un procédé rapide de dosage de l'azote nitrique basé sur la réduction de l'acide nitrique à l'état d'ammoniaque par la poudre d'aluminium impalpable en milieu

(1) *Bulletin de la Société chimique, Section de Lyon* (4), n° 5 (1927), p. 619.

alcalin, analogue à la méthode de Devarda, dans laquelle on utilise comme réducteur un alliage spécial, qui est non seulement d'une préparation difficile, mais qui dégage lui-même par les alcalis des quantités variables d'ammoniaque nécessitant un essai témoin pour chaque alliage.

Les premiers essais que nous avions faits de l'utilisation de cette méthode, nous avaient montré la possibilité de l'appliquer aux mêmes dosages de l'azote nitrique que la méthode par le nitromètre, mais nous n'avions pas fixé d'une façon définitive la technique du procédé qui, d'autre part, n'avait pas reçu la consécration d'un assez grand nombre de déterminations pour pouvoir être substitué sans réserve au procédé de dosage par le nitromètre.

Les essais nombreux que nous avons fait exécuter depuis notre première publication nous ont permis d'établir une technique très simple, conduisant à des résultats précis, aussi bien pour le dosage de l'acide nitrique dans les nitrates, les nitrites et les sulfonitriques que dans le coton poudre.



A Ballon de 1000 cc. placé dans un bain marie.
B Boule à brome de 125 cc.
C Boule de Kjeldahl.
D Réfrigérant.
E Verre à pied.

Voici les détails pratiques sur l'utilisation du procédé avec les modifications que nous avons apporté à l'appareil initial.

Réactifs. — Introduire dans le ballon A :

Eau..............................	150 cc.
Aluminium poudre impalpable (2).	10 gr.
Solution de nitrate à 10 0/0 env...	10 cc. quantité correspd[te] à 1 gr. de KNO^3 env.

Dans la boule à brome B :

Soude à 35° B....................	25 cc.

Dans le verre à pied E :

Acide sulfurique N...............	10 à 20 cc.

(2) L'aluminium impalpable est de couleur gris mat. Ne pas le confondre avec la poudre d'aluminium brillante utilisée pour les vernis, dont le pouvoir réducteur est tout à fait insuffisant pour l'application de la méthode.

Opération. — Chauffer le ballon vers 50° puis y faire couler lentement la soude avec le tube à brome. Agiter pour bien mélanger, l'hydrogène se dégage aussitôt.

Sans toutefois s'astreindre à un réglage précis, il est bon d'ajouter la soude régulièrement, en agitant, de façon que le dégagement des bulles d'hydrogène dans le verre E soit à peu près de 2 à 3 bulles par seconde. Si le dégagement est plus rapide, l'hydrogène, relativement pauvre en ammoniaque, peut ne pas céder la totalité de son ammoniaque à l'acide sulturique.

L'addition de la soude demande environ 20 minutes. Il se produit un échauffement notable du ballon. On laisse alors réagir spontanément les réactifs jusqu'à presque cessation de dégagement gazeux (5 minutes environ). A ce moment seulement, on chauffe avec précaution (sinon il peut se former des mousses, s'il reste encore de l'aluminium), on porte ensuite à l'ébullition et on distille environ 100 cc. de liquide (10 à 15 minutes).

Indices de fin de réaction. — 1° Le distillat n'est plus alcalin à la phénolphtaléine.

2° On ajoute une pincée d'aluminium dans le ballon, on fait couler quelques gouttes de soude, on distille et on vérifie la non alcalinité du distillat. Si ce distillat est alcalin on prolonge la distillation jusqu'à cessation de toute alcalinité.

On titre ensuite en retour l'excès d'acide normal, comme dans le dosage de l'azote ammoniacal.

Essai des réactifs. — 1° On fait une expérience à blanc exactement semblable à la précédente avec une substance organique exempte d'azote, on vérifie que le distillat n'est pas alcalin : les réactifs ne contiennent donc pas d'ammoniaque et en outre on n'a pas à craindre d'entraînement mécanique de vésicules liquides alcalins.

Analyse d'un sulfonitrique. — On opérera sur 1 à 2 gr. de sulfonitrique suivant sa teneur en acide nitrique. Le sulfonitrique pesé comme d'habitude sera dilué dans 20 cc. d'eau, puis saturé par la soude jusqu'à neutralisation. On opère alors comme avec la solution de nitrate.

Analyse du coton poudre. — Le coton poudre est desséché à température aussi basse que possible jusqu'à poids constant. On en pèse environ 1gr,5 dans un pèse-filtre, on le fait tomber dans un petit Erlenmeyer renfermant 40 cc. de lessive de soude pure à 36° B, puis on ajoute 30 cc. d'eau oxygénée (à 8 ou 10 volumes) environ et 200 cc. d'eau. On couvre le col de l'Erlenmeyer avec un entonnoir, puis on chauffe doucement au bain-marie vers 80° pendant 1/4 d'heure, en agitant de temps en temps.

La dissolution étant terminée, on fait bouillir le liquide jusqu'à cessation de dégagement d'oxygène, on refroidit et on neutralise la solution par l'acide sulfurique puis on l'introduit après refroidissement dans le ballon avec la poudre d'aluminium en opérant comme avec le nitrate, mais sans ajouter d'eau, la dilution de la solution remplaçant l'eau qu'on ajoute avec le nitrate.

N° 54. — Une nouvelle réaction d'identification de l'urotropine dans les vins; par Mircea V. IONESCU et Corneliu BODEA.

(4.3.1929.)

Depuis quelques années, l'urotropine (l'hexaméthylènetétramine) est employée frauduleusement à la désulfitation des vins (1), quand ceux-ci ont dépassé la limite permise en acide sulfureux. En présence de l'acide sulfureux l'urotropine est facilement décomposée en ammoniaque et aldéhyde formique, cette dernière donne avec l'acide sulfureux une combinaison suffisamment stable et qui peut masquer ainsi une grande partie de cet acide (2).

L'emploi de l'urotropine dans ce but étant interdit, on la recherche par une méthode dont le principe est le suivant :

On décompose, en hydrolysant, l'urotropine en ammoniaque et aldéhyde formique, par acidulation préalable du vin, avec de l'acide sulfurique. On distille ensuite le produit de l'hydrolyse et on identifie, sur les premiers cc. du distillat, l'aldéhyde formique, par la coloration rose qu'elle donne avec la fuchsine décolorée. Dans le volume liquide, qui est resté de la distillation, on dose l'ammoniaque par l'alcalinisation préalable avec la magnésie et distillation ultérieure de celui-ci (3).

Comme cette méthode est, d'après nos connaissances, la seule qui permette la recherche de l'urotropine dans les vins, et comme dans certains cas elle pourrait être douteuse, nous proposons la nouvelle réaction suivante, qui mène rapidement et d'une manière simple et sûre à l'identification de l'urotropine, respectivement de l'aldéhyde formique dans les vins simples ou sulfités : « 2-5 cc. de vin limpide sont traités avec 1-2 volumes d'une solution aqueuse 7 0/00 de diméthyldihydrorésorcine; dans un court laps de temps (après 15 minutes de repos à froid, ou plus vite en ébullition) il se sépare un précipité blanc cristallin (fondant à 181-187°), en présence de l'urotropine ou de l'aldéhyde formique (4) ».

Le principe de cette nouvelle méthode est fondé sur les données suivantes :

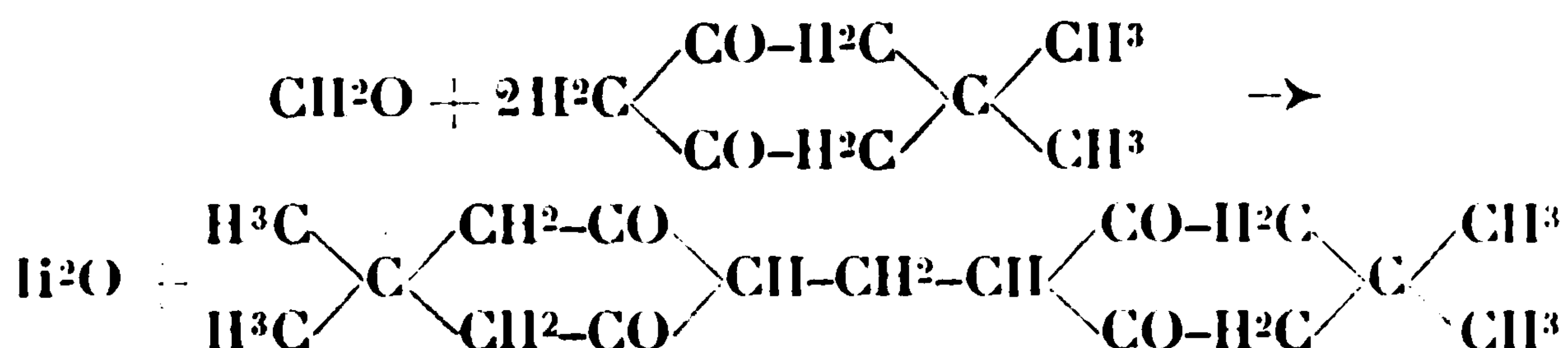
1° L'aldéhyde formique *précipite immédiatement à froid* avec une solution aqueuse de diméthyldihydrorésorcine, en formant la méthylène-bis-diméthyldihydrorésorcine, substance blanche, insolubie dans l'eau et dans les solutions acides-aqueuses, fondant à 187°. Le mécanisme de la réaction dans ce cas, peut être représenté de la manière suivante :

(1) On emploie sans être interdit par la loi l'acide sulfureux et les bisulfites pour assurer la conservation du vin (A. KLING, *Méthodes actuelles d'expertises*, 1923, t, 3, p. 33).

(2) A. KLING, *loc. cit.*, p. 21.

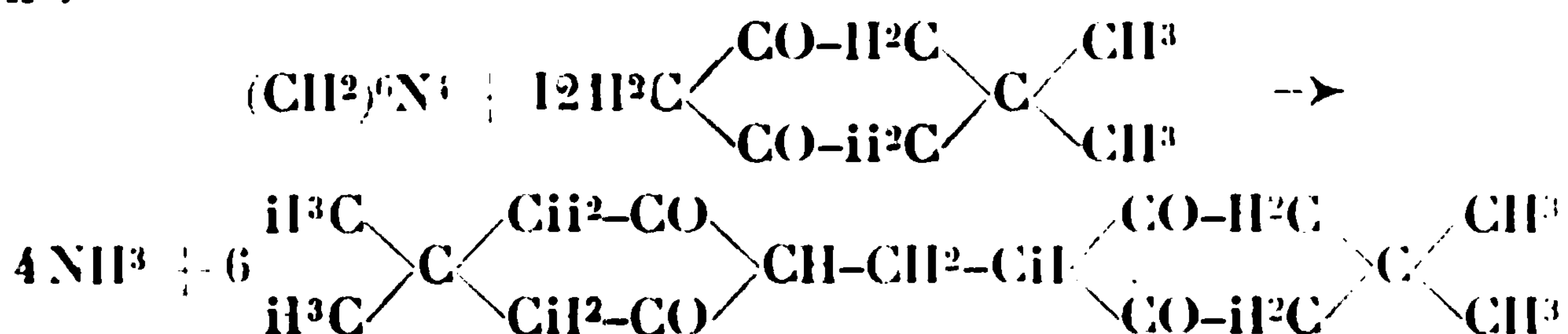
(3) A. KLING., *loc. cit.*, p. 160.

(4) La présence de l'aldéhyde formique, dans un vin non sulfité, est montrée par l'apparition immédiate (1-2 minutes à froid) du précipité.



La durée totale de la réaction de précipitation est 10-12 minutes.

2° L'urotropine, dans les mêmes conditions, *précipite lentement à froid* (5), *immédiatement à chaud*, la même méthylène-bis-dhiméthyldihydrorésorcine, conformément au mécanisme suivant de réaction :



3° La combinaison sulfitique de l'aldéhyde formique (6) se comporte en solution aqueuse, avec une solution de diméthyldihydrorésorcine, *de la même manière* que l'urotropine, en formant le même précipité de méthylène-bis-diméthyldihydrorésorcine.

4° Dans les mêmes conditions il ne précipite encore avec la diméthyldihydrorésorcine que certaines aldéhydes, comme celle acétique et le furfurol, lesquelles manquent d'habitude dans la composition normale des vins et ne se trouvent qu'en très petites quantités (0^{m},05 gr. par litre) dans certains vins doux (7).

Sur la base de ces données, nous avons poursuivi l'étude de l'identification de l'urotropine dans les vins naturels ou sulfités. Les conclusions suivantes ont permis d'établir la méthode donnée :

a) Les vins naturels ne précipitent pas, habituellement, avec une solution de diméthylrésorcine.

b) Les vins naturels ou sulfités, qui contiennent des quantités plus grandes que 0^{gr},02 d'urotropine par litre (ou la quantité équivalente d'aldéhyde formique), donnent, lentement à froid, rapidement à l'ébullition, avec une solution de 7 0/00 de diméthyldihydrorésorcine, un précipité blanc cristallin de méthylène-bis-dihydrorésorcine, fondant à 184-187°.

(5) Le temps nécessaire pour que la réaction entre l'urotropine et la diméthyldihydrorésorcine soit déclanchée est au minimum de 20 minutes à froid; à l'ébullition le déclanchement a lieu immédiatement. (M. Ionescu, *Bull. Soc. chim. de France*, 1928, t. **43**, p. 677).

(6) Cette combinaison se forme en solution lorsqu'on traite l'aldéhyde formique avec l'acide sulfureux.

(7) Dans les cas, rares d'ailleurs, de recherche de l'urotropine (ou de l'aldéhyde formique) dans les vins, contenant des quantités minima d'aldéhyde formique ou de furfurol, l'identification est faite par la détermination de point de fusion du précipité, *recristallisé* de l'alcool. Par recristallisation, les petites quantités d'éthylidène et de furylidène-bis-diméthyldihydrorésorcine, qui fondent à 142°, respectivement à 149°, restent dans les eaux-mères alcooliques de cristallisation.

c) Le précipité ci-dessus obtenu, est abondant et la réaction très nette pour des concentrations plus grandes que 0gr,1 urotropine (ou son équivalent d'aldéhyde formique) par litre de vin simple ou sulfité.

d) Des concentrations différentes d'acides sulfureux dans les vins n'empêchent pas la formation du précipité de méthylène-bis-diméthyldihydrorésorcine.

e) La concentration alcoolique du vin ne modifie pas d'une manière appréciable la sensibilité de la réaction.

f) Pour la réussite de la réaction dans de bonnes conditions, il faut que le vin, soumis à l'analyse, soit limpide.

g) Le volume de 2-5 cc. de vin est suffisant pour exécuter la réaction.

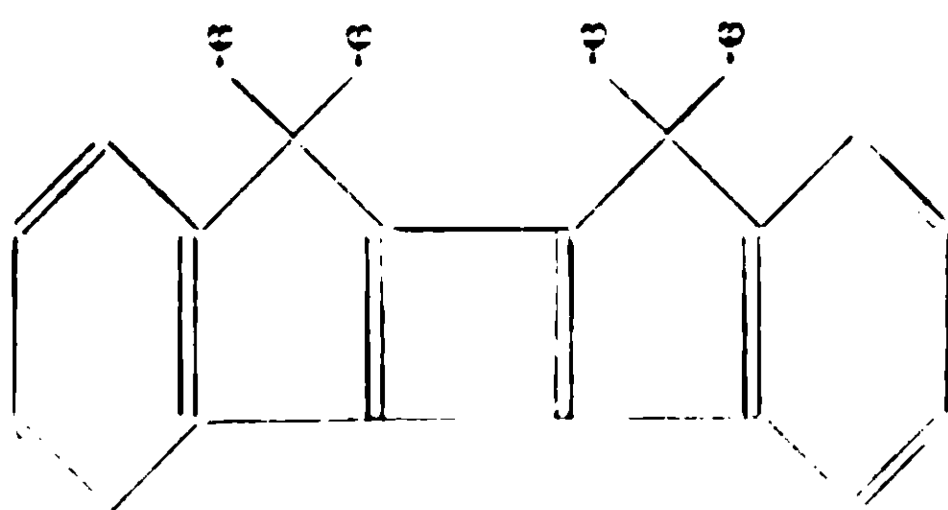
h) Le réactif (la diméthyldihydrorésorcine ou dimédone) est une substance qu'on peut se procurer dans le commerce (maison T. Suchardt-Görlitz) ou même préparer facilement dans le laboratoire.

(Station Chimique-Agronomique, Cluj (Roumanie.)

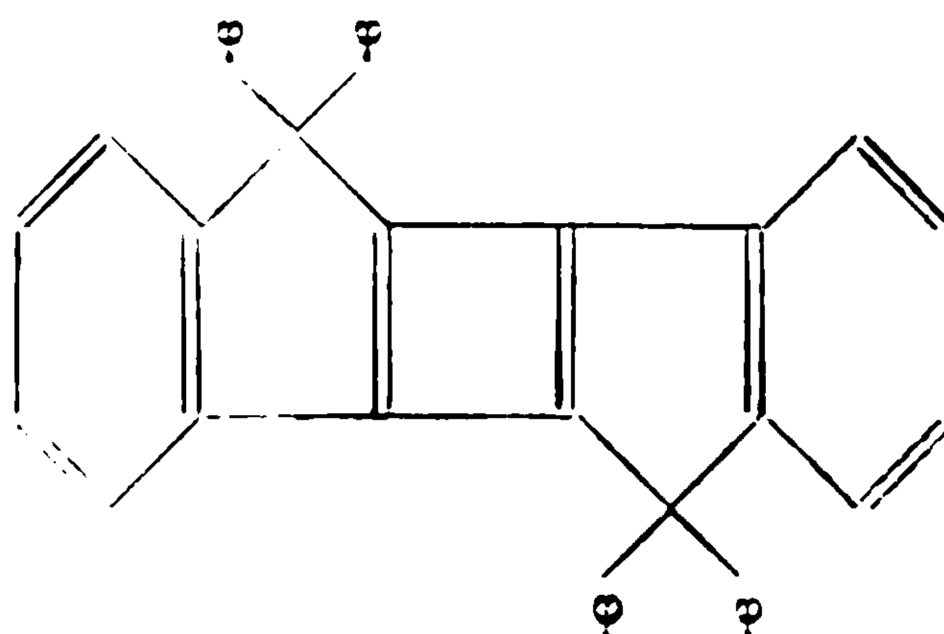
ERRATUM

T. 43.

Les schémas (I) et (II) de la page 1368 et (III) et (IV) de la page 1372 doivent être remplacés par les suivants :



(I) p. 1368.
(III) p. 1372.



(II) p. 1368.
(IV) p. 1372.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 24 MAI 1929.

Présidence de M. DELÉPINE, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. CHAMPETIER, BLÉGER, DROIN, R. VINCENT, RYUZARURO NODZU.

Est présenté pour être membre titulaire :

M. André BECK, ingénieur-chimiste I. C. N., 10, rue Crébillon, à Vincennes, présenté par MM. DARMOIS et HONNELAÎTRE.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Contribution à l'étude des cétones $\alpha.\beta$-*éthyléniques*, thèse de doctorat de René HEILMANN.

Précis d'Analyse chimique, t. 3, de M. BOLL et J. LEROIDE (*Editeur* : DUNOD).

The pyrolysis of carbon compounds de Charles Dewitt HURD (*Editeur* : Chemical catalog company).

Deux plis cachetés ont été déposés, l'un (n° 506) par M. GODCHOT à la date du 15 mai 1929, l'autre (n° 507) par M. André MARSOL, à la date du 16 mai 1929.

Introduction aux Conférences-Discussions sur les théories de valences; par G. URBAIN.

Mes collègues du Conseil de la Société chimique m'ont désigné pour inaugurer les Conférences-Discussions qui auront lieu, à certaines de nos Séances, sur les théories de valences. Je tiens à les remercier de cet honneur qui m'est un précieux témoignage de sympathie.

La notion de valence est familière à tous les chimistes. Chacun sait les immenses services qu'elle a rendus d'abord à la Chimie organique, puis à l'électrochimie, et enfin à la Chimie minérale dans le domaine si touffu des sels complexes. La fécondité des théories de valence est incontestable. Elle nous est un sûr garant de la valeur de la notion de valence. Mais celle-ci est complexe. Elle se prête à une diversité très grande de points de vue, de sorte

qu'elle a été développée dans des sens très différents. Cette variété, qui est d'ailleurs une richesse, est la cause de certaines divergences dans les définitions, car on chercherait en vain actuellement une définition de la valence qui s'imposât suffisamment pour rallier à la fois les suffrages des physiciens, des électro-chimistes, des chimistes minéraux et des chimistes organiciens. Chaque spécialiste a ses préférences; et quand on parle de valence, chacun peut l'entendre dans un certain sens plus ou moins exclusif.

Il serait long de chercher à préciser des nuances à cet égard. Je m'en tiendrai aux violents contrastes. Pour certains, la valence est une possibilité de liaisons entre atomes et c'est une propriété de l'atome en soi. Pour d'autres, dont le point de vue est plus relatif, la valence est une capacité de substitution dans une molécule choisie comme type, ou encore une capacité d'addition modifiant le type primitif. Certains y voient une force à laquelle ils veulent ramener les problèmes d'affinité, c'est-à-dire de stabilité; d'autres n'y voient qu'un nombre étranger à ces problèmes.

Les idées d'atomicité, de liaisons, d'affinité, d'abord distinctes — comme le préconisait Würtz — se sont peu à peu confondues, de sorte qu'il importe maintenant de s'arrêter à une définition satisfaisante et précise. Ce problème sera le premier à résoudre.

Les chimistes, que la composition des corps, formés dans les réactions, intéresse au plus haut point, exigent de la valence qu'elle soit, sous ce rapport, un guide sûr de leurs recherches.

Les physiciens s'intéressent particulièrement à la nature des liens qui associent les atomes.

Les deux points de vue ne sont pas inconciliables, mais ils sont différents. En bonne logique, les chimistes devraient aborder la question au point où les physiciens s'en désintéressent. Et, puisque l'effort du chimiste apparaît comme conséquent de celui du physicien, il semble que ce soit actuellement à la physique qu'incombe le soin de donner de la valence une définition satisfaisante.

Mais l'histoire nous montre que les physiciens ont attribué aux divers éléments les valences privilégiées que met en relief la classification de Mendéleeff — que les chimistes ne se sont pas fait faute de critiquer —. C'est en s'appuyant, au moins en partie, sur cette classification qu'ils ont construit leurs modèles d'atomes dont M. Croze vous parlera tout à l'heure. Dans ces conditions, il a semblé superflu aux physiciens de définir la valence, qui leur semblait quelque chose de parfaitement clair. Il en résulte que leurs considérations s'accordent toujours avec les valences privilégiées de la classification périodique, et que les difficultés commencent là où cette classification ne laisse plus rien prévoir. Ces difficultés sont d'autant moins négligeables que, de l'avis des chimistes avertis, la classification périodique ne résume, d'un point de vue chimique, qu'un nombre limité de faits.

Il ne s'agit donc pas seulement des valences qui ressortissent à la classification de Mendéleeff, mais encore de celles — plus nombreuses — qu'elle néglige: valences électrolytiques multiples, valences supplémentaires, coordinences, etc.

En gros, les chimistes admettent trois genres principaux de

valences : avec les électrochimistes, ils ont adopté les électrovalences. Celles-ci sont susceptibles de mesure, elles s'expriment en nombres entiers de faradays.

On peut déduire de là une définition claire et précise de l'électrovalence. Mais cette définition n'est pas généralisable à toutes les espèces de valences, ou, du moins, cette généralisation n'a pas été faite. C'est ainsi qu'il serait peut-être téméraire d'assimiler la tétravalence du carbone à une tétra-électrovalence.

Les chimistes admettent d'autre part, en Chimie organique, un système de valences qui s'accorde tant bien que mal avec le système des valences privilégiées de la classification de Mendéleeff. On peut appeler ce genre de valences (comme je l'ai proposé au dernier Conseil de Chimie de la Fondation Solvay) valences de Kékulé.

Elles se déduisent de certains *types de molécules*, au moyen de substitutions successives, ou encore de certaines additions, lesquelles sont considérées comme atomiques sans qu'elles se distinguent de façon bien tranchée des additions dites moléculaires (valences supplémentaires).

Enfin, les chimistes admettent désormais les valences de Werner, ou valences de coordination, qui conviennent à la systématisation des complexes minéraux ; ces valences sont apparentées aux valences supplémentaires des organiciens, mais elles en diffèrent quant au comportement qui les caractérise.

Les valences de Werner, que A. Job a si heureusement appelées coordinences, se déduisent de certains *types d'ions complexes*.

Il ne paraît pas impossible de faire rentrer le système des valences de Kékulé dans le système des coordinences, puisque celui-ci fait dériver des mêmes types les molécules non-électrolytes et les ions complexes; mais il paraît impossible de faire l'inverse.

D'autre part, le système des électrovalences n'intervient pas dans le système des valences de Kékulé, alors que, dans celui de Werner, il joue un rôle capital. Il semble donc que ce dernier soit destiné, dans un avenir plus ou moins lointain, à dominer, en chimie, l'ensemble des théories de valences.

Les électrons qui rendent un compte si exact de tant de phénomènes physiques et, plus particulièrement, de ceux du rayonnement, ne pourront assumer le rôle qu'ils ambitionnent de dominer la chimie qu'en se pliant aux exigences de cette science.

Dans ce but, deux genres de liaisons électroniques ont été imaginés. La liaison polaire, due à un échange d'électrons entre deux atomes, chargés de ce fait d'électricités égales et de signes contraires, rend compte de l'ionisation, laquelle rend compte elle-même, en chimie, d'un nombre considérable de phénomènes. Mais le nombre de liaisons polaires possibles ne peut être prévu que dans le cas des valences normales, qui est celui des valences privilégiées de la classification de Mendéleeff.

Dans le domaine des électrolytes, l'électron a apporté l'image des liaisons polaires. La chimie y a gagné certainement quelque chose du point de vue « explication » ; elle n'y a encore rien gagné

du point de vue « prévision », lequel a — du moins aux yeux des chimistes — beaucoup plus d'importance.

La liaison non polaire, ou covalence, due à une mise en commun d'électrons de deux atomes, rend compte des liaisons rigides, telles que celles que l'on considère principalement en chimie organique, et celles que l'on admet, dans la chimie des complexes minéraux, entre ceux des atomes qui font partie intégrante des ions complexes.

Le nombre des covalences peut être prévu, grâce à une formule de Langmuir, dans un domaine assez étendu, mais cependant limité : celui où les valences de Kékulé coïncident avec les valences privilégiées de la classification de Mendéleeff. Ainsi, en chimie organique, le système électronique de Langmuir ne rend compte ni des triarylméthyles, ni de l'oxyde de carbone et de ses dérivés, ni des carbylamines, ni des diarylazotes. L'accord dans les autres cas provient de ce que l'ancien trait de liaison est remplacé par deux points représentant les deux électrons mis en commun. Il est clair que ce mince changement ne saurait guère, en fait de prévisions, constituer un gros progrès.

Quant à l'indice de coordination, il s'est montré rebelle jusqu'ici à toute image électronique. Cependant, une théorie de la stabilité des complexes a été tentée avec un certain succès par Kossel et par Magnus. Dans la diversité des coordinations possibles, cette théorie sait fixer les types stables approximativement. Elle a emprunté la forme de la vieille théorie électrochimique de Berzélius, et si, pour se rajeunir, elle met en cause les électrons, elle les laisse à l'arrière-plan, et se passerait très bien d'eux.

Les considérations qui précèdent vont permettre — et ce sera déjà quelque chose — de poser le second problème qu'il s'agit de résoudre.

Les physiciens considèrent les valences du point de vue « modes de liaisons », alors que les chimistes ont admis les liaisons sans en préciser la nature. Le besoin ne s'en fait pas sentir si la valence est définie comme une *capacité de substitution*. Les *types de molécules* suivant Laurent. Gerhardt, Wiiliamson, Odling, Kékulé, et les types d'*ions complexes* suivant Werner sont, en effet, les pivots des spéculations les plus solides que les chimistes ont faites sur les valences.

Le second problème important est donc d'établir des *rapports nécessaires* entre les modes de liaison des atomes et les types de molécules d'où se déduisent les valences des éléments, c'est-à-dire le nombre de leurs liaisons possibles.

Ainsi posé, ce problème n'admet encore que des solutions partielles. Nous avons du moins la certitude qu'il existe des rapports nécessaires entre les modes de liaison actuellement admis par les physiciens et les types les plus fréquents de molécules.

La classification périodique, qui met en relief certains types importants de composés, sert en effet de base aux spéculations des physiciens. Mais ceux-ci doivent étendre leurs considérations au delà de ce cadre trop étroit.

Les variations de la valence d'un élément sont de la plus haute

importance pour la Chimie. Il ne suffit guère de les constater. Il ne suffirait même pas d'en donner une interprétation qui expliquerait le phénomène sans lui donner le caractère de nécessité qui permettrait de le prévoir là où il ne s'est pas encore manifesté.

La multiplicité des valences résulte de la variété des types de composés qu'un élément déterminé peut former. De ce qu'un type est plus fréquent qu'un autre, on peut conclure, d'une manière générale, qu'il est plus stable. La stabilité des molécules semble ainsi liée à leur structure, laquelle dépend nécessairement des valences. Cependant, parmi des molécules de même structure, il en est qui, pour un certain élément, sont stables, et qui pour d'autres ne le sont pas. $N(CH^3)^3$ est stable, mais $Bi(CH^3)^3$ est explosif. Ainsi, certaines structures peuvent être nécessaires à la stabilité moléculaire, mais la condition n'est pas suffisante. La stabilité ne dépend donc pas seulement de la structure, dont les valences sont seules responsables. La notion de valence ne saurait, en conséquence, rendre compte, à elle seule, de la solidité des édifices moléculaires. Cette notion est, en effet, exagérément abstraite, et elle ne tient aucunement compte des conditions extérieures, dont, ainsi que le montre la thermodynamique chimique, dépend surtout la stabilité moléculaire.

Puisque les électrons sont responsables des propriétés physiques et chimiques, il leur faudra, pour rendre compte de la fréquence de certains types de molécules, faire intervenir dans leur comportement les conditions extérieures : température, pression, concentration, etc... Alors, la soudure sera faite entre deux disciplines qui se sont développées indépendamment l'une de l'autre dans la chimie. Tel est le troisième et dernier problème général relatif aux valences.

Il est prudent de ne pas s'attendre à des résultats très rapides. L'effort de plusieurs générations sera peut-être nécessaire. Nos Rapports-Discussions fixeront surtout un moment de l'histoire de notre science. Les plus âgés d'entre nous seraient certainement satisfaits, si, dans des questions qui ouvrent à l'imagination des champs très vastes, les jeunes apportaient dans la discussion les traits de lumière que suscite parfois l'ardeur juvénile, et que nous espérons d'eux.

Un domaine aussi étendu que celui des valences ne pouvait être fructueusement exploré en une seule fois. La Commission nommée par le Conseil de notre Société a estimé que cinq séances au moins seraient nécessaires. Dans chacune d'elles, une partie limitée de la question sera exposée par un rapporteur, et ensuite discutée.

Les rapporteurs ont été priés de communiquer leurs rapports assez tôt pour qu'ils puissent être étudiés à loisir avant chaque séance. Nous espérons que, de la sorte, chaque discussion présentera plus d'intérêt et de clarté.

Dans cette séance, la discussion portera sur la constitution des enveloppes électroniques de l'atome, et le rôle qu'a joué la classification périodique dans cette théorie, question que M. Croze a bien voulu rapporter, et grâce à laquelle nous prendrons contact avec les éectrons responsables des valences.

La séance suivante sera consacrée avec M. Allard aux théories de Kossel et de Magnus qui rendent compte de la stabilité plus ou moins grande des sels complexes. Autre aspect du problème des valences, et sans rapport nécessaire avec le premier.

Ensuite, M. Darmois nous parlera de la déformation des ions au cours de la combinaison chimique, et il nous montrera les conséquences physiques et chimiques que peut avoir ce phénomène.

Ces séances nous ayant familiarisés avec les principaux pointa de vue des physiciens en matière de valences chimiques, la parole sera donnée à un chimiste, M. G. Dupont, qui a déjà fait un fructueux effort pour unifier les doctrines de valence. Naturellement, il parlera surtout de la valence polaire et de la covalence.

Enfin, tenant compte du fait que les idées des physiciens sur les électrons sont actuellement en pleine évolution, M. Bauer nous apprendra comment il importe de modifier les idées d'hier sur la nature des électrons, et comment la mécanique ondulatoire qui, désormais, associe harmonieusement le continu et le discontinu, pose aujourd'hui le problème des liens entre atomes.

Après ces cinq séances prévues, la question ne sera pas épuisée; mais nous espérons qu'alors le concours des physiciens aura porté ses fruits, et que nous verrons spontanément surgir des idées originales que les auteurs pourront développer dans nos séances ordinaires.

Je m'excuse d'avoir, en gardant si longtemps la parole, restreint le temps dont pourra disposer M. Croze pour l'exposé et la discussion de son beau Rapport dont nous ne connaissons malheureusement encore qu'une partie.

Constitution des enveloppes électroniques de l'atome. Tableau périodique.

M. Croze fait de cette question un exposé très précis et très intéressant, qui paraîtra au *Bulletin*.

SÉANCE DU VENDREDI 14 JUIN 1929.

Présidence de M. Delépine, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre titulaire :

M. André Beck.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. André Samuel, ingénieur E. P. C. I., 90, avenue du Bac, à Joinville-le-Pont, présenté par MM. Urbain et Emschwiller.

Mlle Jeanne Moiroud, ingénieur à la Compagnie Alais, Froges et Camargue, 162, avenue Parmentier, Paris, présentée par Mme Ramart et Mlle Montagne.

Mlle Grateau, ingénieur-chimiste, MM. Bocchio, Cocco, Schönfeld, laboratoire de Chimie Organique à la Sorbone, présentés par M. Blaise et Mlle Montagne.

M. François, chimiste aux Etablissement Kuhlmann, 11, rue de la Baume, Paris, présenté par MM. J. et L. Frossard.

M. Louis Bornand, ingénieur-chimiste, 10, rue Jacoulet, à Saint-Cloud (S.-et-O.), présenté par MM. Palfray et J. Martinet.

M. André Chrétien, docteur ès sciences, préparateur à l'Université, 6, place d'Austerlitz, à Strasbourg, présenté par MM. Hackspill et Cornec.

Deux plis cachetés ont été déposés, l'un (n° 508) par MM. Cornubert et Ch. Borrel à la date du 29 mai 1929; l'autre (n° 509) par M. Cordebard, à la date du 7 juin 1929.

Le Comité international de la Croix-Rouge informe la Société Chimique qu'un concours international est ouvert en vue de la réalisation d'un réactif détecteur du sulfure d'éthyle dichloré (ypérite). Ce concours, doté d'un prix de 10.000 francs suisses sera clos la 31 décembre 1930. Pour les détails, s'adresser à M. le Dr Demolis, Comité international de la Croix-Rouge, à Genève (Suisse).

M. le Président fait part à la Société de la mort de Charles Moureu dans les termes suivants :

Mes chers Collègues,

C'est avec une douloureuse stupéfaction que nous avons appris la mort de notre cher président d'honneur. Charles Moureu. Avec lui disparaît l'un des meilleurs serviteurs du pays, tout dévoué à la Science et, en particulier, à la Chimie. Rien ne faisait prévoir une fin si brutale, qui a jeté la consternation dans les milieux scientifiques, consternation doublée, pour beaucoup, du regret de perdre un ami.

otre Société, par ce deuil irréparable, est singulièrement éprouvée. Charles Moureu en était membre depuis près de quarante années; il se faisait pour ainsi dire, un devoir d'assister à nos séances; des circonstances imprévues, seules pouvaient l'en empêcher. « Je suis toujours heureux d'être au milieu de vous et m'efforce de donner un exemple que je voudrais voir suivre », disait-il. Une de ses grandes joies était de venir ici apporter la primeur de ses découvertes ou d'y voir produire celles de ses nombreux élèves ou collaborateurs. Son rôle au Conseil et à la présidence de notre Société fut tout particulièrement brillant. Il fut le premier président élu pour trois ans en 1923. Cette nomination était un bien faible hommage rendu aux efforts accomplis par Charles Moureu pour le bien de la Société.

Angoissé à l'idée que notre *Bulletin*, au milieu des difficultés de

tous ordres survenues à la suite de la guerre pourrait ne pas tenir son rang parmi les publications similaires des autres pays moins éprouvés ou d'une mentalité tout acquise à l'essor de la Chimie, Charles Moureu frappa à toutes les portes, détournant sur notre Société les influences qu'il avait su acquérir en haut lieu. C'est ainsi que le Gouvernement, le Ministère des Affaires Etrangères et la Caisse des recherches scientifiques nous apportèrent un concours précieux que la suite toute normale des événements a amplifié. Nous ne devons pas oublier que si Barrès réussit à déclancher un mouvement de l'opinion publique en faveur de la Science, Charles Moureu lui en fournit les arguments les plus précieux. Son livre, « la Chimie et la Guerre », fruit de ses méditations sur le rôle des savants durant la guerre marque une étape heureuse de ce mouvement.

Je m'excuse de mettre ainsi au premier plan les services directs rendus à notre Société, services que nous avons d'ailleurs consacrés légitimement par le titre de Président d'honneur décerné à Charles Moureu. Je ne veux toutefois pas omettre de vous dire quelques mots de sa carrière universitaire et scientifique.

Charles Moureu prit contact avec les réalités scientifiques par un stage pharmaceutique, à Biarritz, chez son frère, frère qu'il eut la grande douleur de perdre l'an dernier, et à qui il avait voué un véritable culte d'affection et de reconnaissance. Venu à Paris, il conquit rapidement et parallèlement les grades universitaires de la Faculté de Pharmacie et de la Sorbonne. Interne en pharmacie des hôpitaux de Paris, puis pharmacien des asiles de la Seine, il devenait bientôt docteur ès sciences. En 1899, après quelques années passées comme chef de travaux, il était nommé agrégé de chimie et de toxicologie de la Faculté de Pharmacie, pour devenir professeur de pharmacie chimique en 1907. Entre temps, il prit la direction de la *Revue Scientifique* et en assura la prospérité. Il ne quitta la Faculté de Pharmacie qu'en 1917, pendant la guerre, pour succéder à Jungfleisch dans la chaire de Chimie organique du Collège de France, celle qu'occupa si longtemps Berthelot.

Au cours de son agrégation, chargé de Conférences préparatoires au cours de Chimie organique de la Faculté de Pharmacie (alors Ecole), il jugea bon de compléter son enseignement si vivant par la publication des « Notions fondamentales de Chimie organique » dont le succès fut énorme, et dépassa de beaucoup l'auditoire auquel il était primitivement destiné. Neuf éditions successives, alors que depuis bien longtemps Charles Moureu professait ailleurs, en sont l'attestation tangible.

Les travaux scientifiques de Charles Moureu ne sauraient être résumés. Il est intéressant de noter que l'un des premiers, paru en 1893, avait pour point de départ l'acroléine qui servait à obtenir l'acide acrylique. Plus tard, pendant la guerre, Moureu se proposa d'obtenir en grand cet aldéhyde agressif et réussit le difficile problème de le stabiliser, au point que sa conservation est presque indéfinie. L'étude attentive des conditions de stabilité l'entraîna, avec Dufraisse et d'autres collaborateurs, vers cette notion si importante et si utile des antioxygènes dont il poursuivait encore

l'étude ces temps derniers. Les rubrènes dont, il y a quelques semaines, un de ses élèves nous entretenait ici même, sont un des échelons extrêmes de cette étude.

Familiarisé par l'acide acrylique avec les corps non saturés, Moureu entreprit avec plusieurs de ses élèves, Delange, Desmots, Brachin et Lazennec une étude des composés acétyléniques des plus heureuses, tant par le nombre des nouvelles combinaisons découvertes que par leurs applications. Un cas particulier remarquable fut la préparation d'un sous-azoture de carbone avec Bongrand. Toutes ces recherches fnrent accompagnées des déterminations physiques concomitantes, particulièrement la réfraction et les chaleurs de combustion. A cette occasion, il reprit avec Landrieu la construction d'un nouveau calorimètre devant permettre de poursuivre l'œuvre thermochimique de Berthelot, surtout en ce qui concerne les chaleurs de combustion des substances organiques.

Le reste de l'œuvre de Ch. Moureu concerne les productions naturelles, mais àdes titres bien divers. Après avoir réalisé les synthèses des constituants de quelques essences végétales : safrol, eugénol, estragol, anéthol, etc., après avoir étudié quelques dérivés de la pyrocatéchine, il aborda, avec Valeur, la constitution de la spartéine dont la structure binucléaire fut prouvée par une série considérable de dégradations.

Enfin, dans un domaine tout différent, successivement avec MM. Biquard et Lepape, Moureu entreprit un travail de longue haleine sur les gaz des sources thermales dont la conclusion est extrêmement importante puisqu'elle conduit à considérer que la constance des rapports des gaz rares, à part l'hélium, dans les gaz naturels de n'importe quelle origine, n'est autre que la preuve de la conservation des rapports mêmes qui existaient dans la nébuleuse originelle, conservation qui est la conséquence naturelle de l'inertie chimique des gaz en question.

Tels sont, mes chers collègues, dans un raccourci que je m'excuse de présenter si peu éloquemment, les traits dominants de la vie scientifique de Charles Moureu.

Les travaux de notre collègue présentaient cette simplicité, cette clarté qui reflétaient sa nature même. Leur mérite fut apprécié hautement et valut à Charles Moureu d'être de bonne heure membre de notre Académie de Médecine et de notre Académie des Sciences, et de combien d'autres institutions. Son rôle dans les Conférences et Congrès internationaux de toutes sortes fut énorme, pour le plus grand profit de l'influence française que Moureu savait soutenir avec habileté et clairvoyance.

Pendant la guerre, le laboratoire de Charles Moureu fut un des plus actifs. Son ardeur, servie par un patriotisme profond, se communiquait à tous et galvanisait les énergies. Il ne voulut pas laisser dans l'obscurité les efforts, ni les angoisses, ni les succès remportés par les chimistes et les industriels français dans cette lutte scientifique, c'est pourquoi il écrivit son livre si remarquable : « La Chimie et la Guerre ».

Tant pour reconnaître les mérites du savant que ceux du bon Français qu'était Charles Moureu, le Gouvernement, au retour

d'une mission qu'il accomplit à Madagascar, le promut Grand Officier de la Légion d'Honneur.

Mes chers collègues, j'ai passé sous silence le meilleur de Charles Moureu. C'était sa foi dans la Science, son amour de la Science, son enthousiasme pour la Science, et, par une heureuse répercussion, l'intérêt, l'affection qu'il portait immédiatement à tous ceux qui se consacrent à la recherche scientifique et l'atmosphère d'entrain qu'il répandait autour de lui. Sa bonté, son accueil bienveillant sont inoubliables pour ceux qui ont eu le bonheur de l'aborder et d'apprécier la délicatesse de son cœur.

Si Charles Moureu était si favorable aux chercheurs, quels qu'ils fussent, combien grande dût être sa joie de voir son fils Henri embrasser avec ardeur la carrière scientifique et d'assister à ses premiers succès !

Que Madame Charles Moureu et sa famille trouvent ici l'expression de nos condoléances les plus attristées, que notre jeune collègue, Henri Moureu, soit convaincu de notre confraternelle sympathie. Que les élèves de Charles Moureu soient assurés que nous sommes de cœur avec eux pour déplorer la disparition de leur Maître aimé.

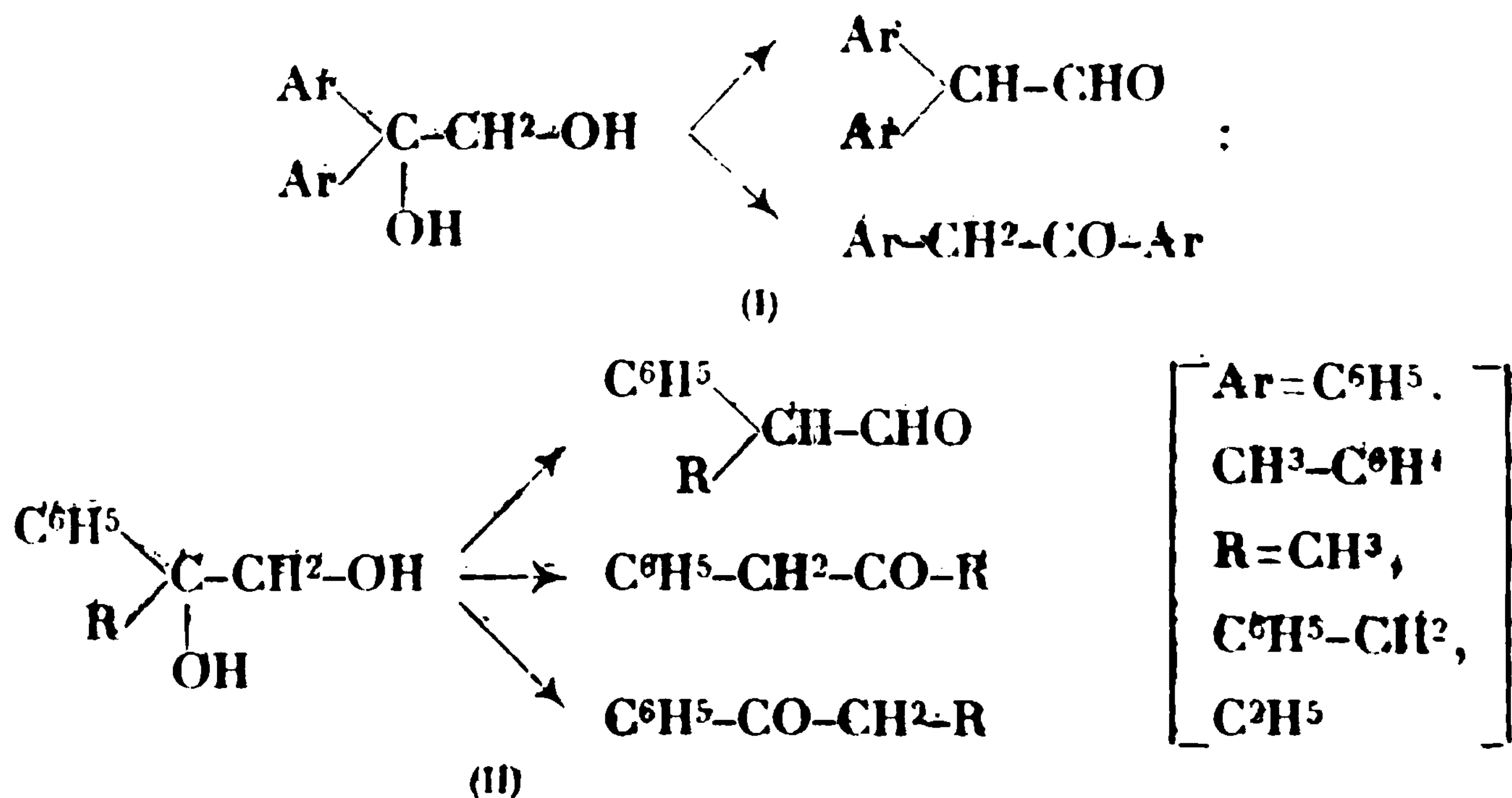
Mes chers collègues, en l'honneur de Charles Moureu, notre illustre et vénéré président d'honneur, je vous propose de suspendre la séance et de nous recueillir pendant quelques instants avant de nous livrer à nos travaux.

Déshydratation de glycols primaires-tertiaires.

Mme Ramart et M. F. Salmon-Légagneur exposent la suite de leurs recherches sur « La stabilité comparée des isomères selon leurs spectres d'absorption ».

Leur étude a porté sur la transformation par la chaleur (ce qui à leur connaissance n'avait pas encore été entrepris) de glycols primaires-tertiaires : diaryléthanediols, alcoylphényléthanediols.

Les premiers de ces glycols peuvent donner une perte de H^2O, une aldéhyde et une cétone isomères, les seconds une aldéhyde et deux cétones isomères :

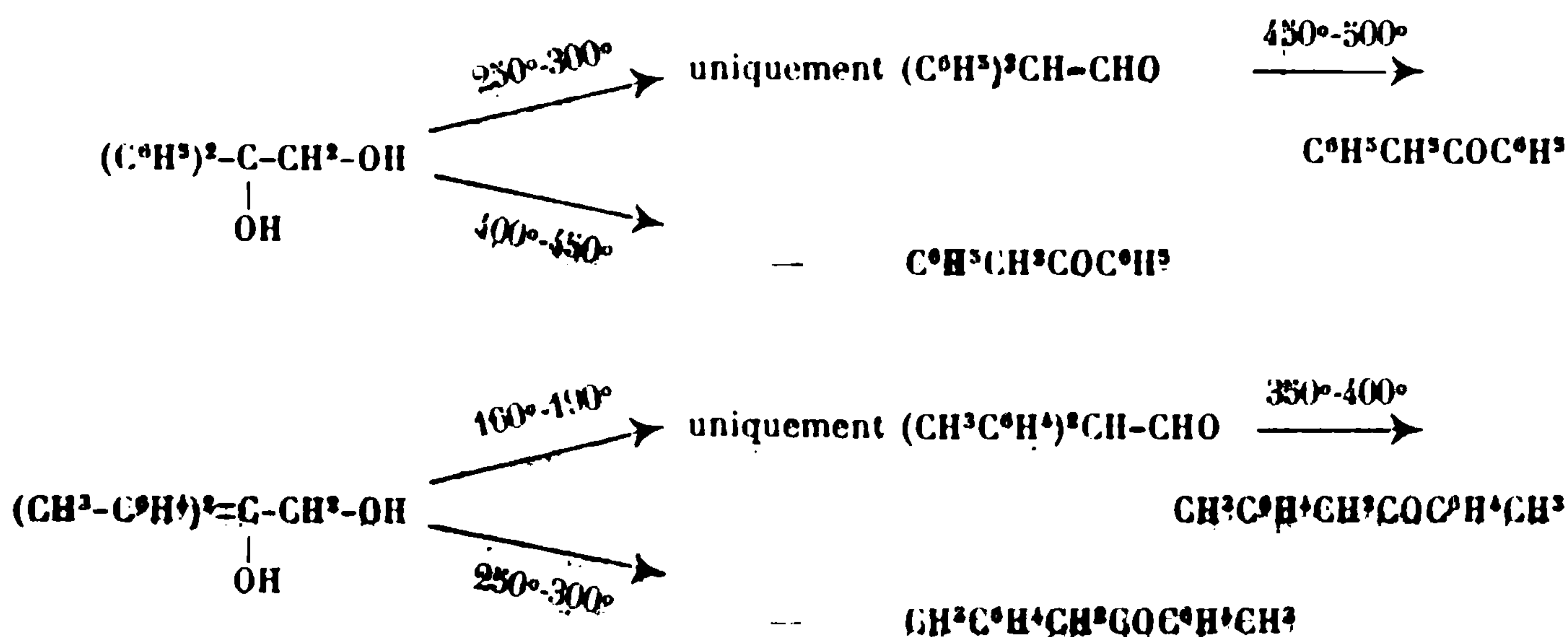


L'absorption dans l'ultra-violet de tous ces composés a été mesurée.

Pour le groupe (I), la position de la branche ascendante des courbes d'absorption se déplace vers le visible quand on passe du glycol à l'aldéhyde, puis à la cétone.

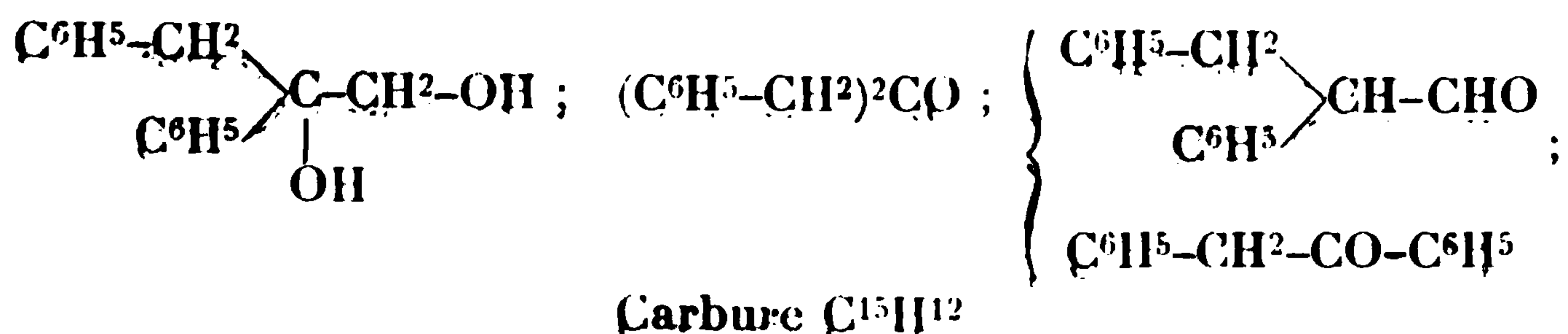
Comme il était à prévoir d'après ces résultats, les glycols soumis à une température croissante sous pression réduite ont donné des aldéhydes puis des cétones.

D'autre part, les aldéhydes ont été facilement transformés en cétones par la chaleur. La température à laquelle s'effectue la transformation est plus basse pour la série du ditolyléthanediol que pour celle du diphényléthanediol :

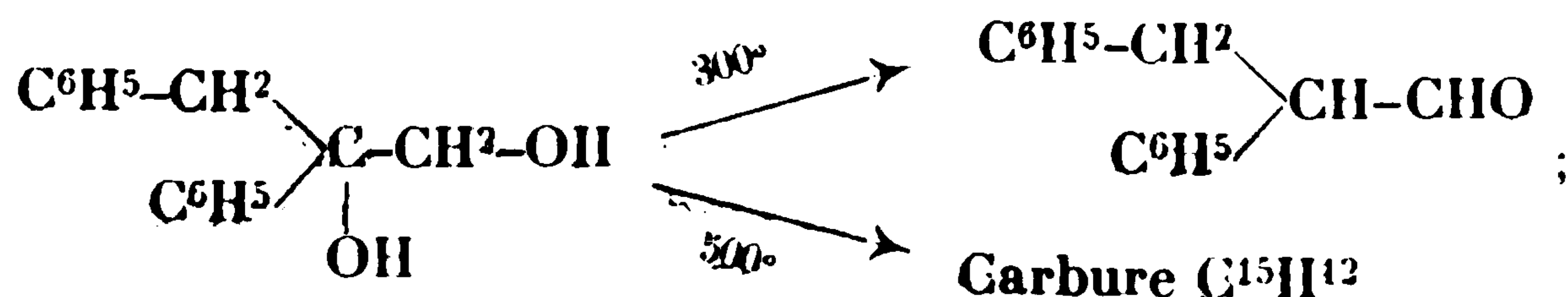


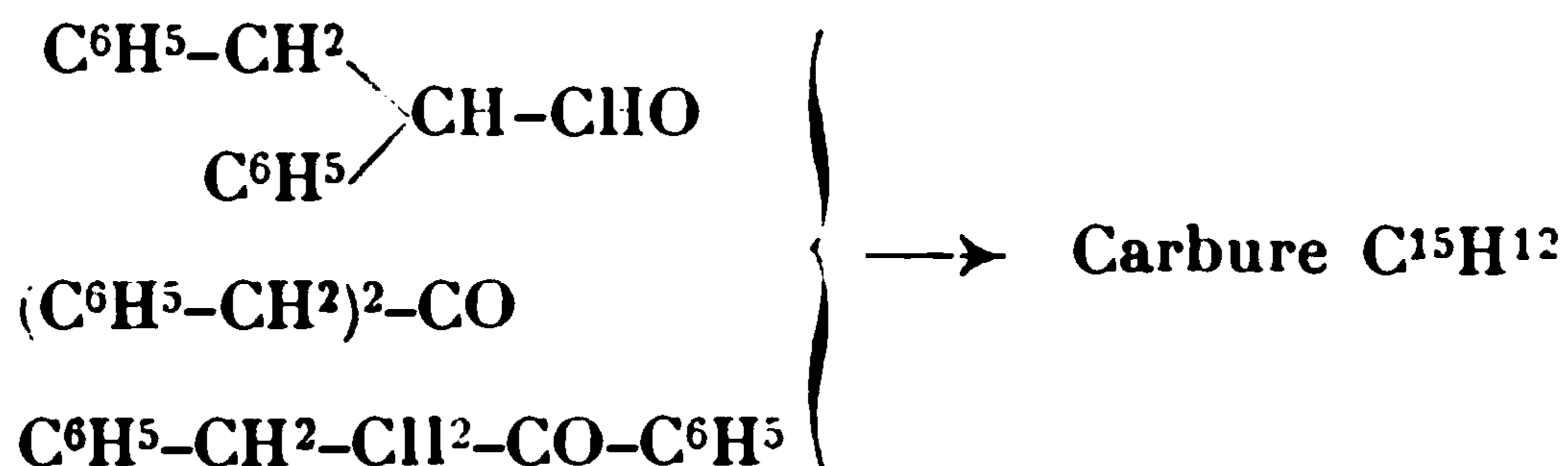
En ce qui concerne le groupe (II) on observe dans certains cas que la courbe d'absorption d'une aldéhyde se confond ou se coupe avec la courbe d'absorption d'une des cétones isomères (ce que nous indiquerons dans les schémas suivants en plaçant ces deux composés l'un au-dessous de l'autre).

Les courbes d'absorption du phénylbenzyléthanediol et de ses produits de déshydration se succèdent respectivement vers le visible dans l'ordre suivant :



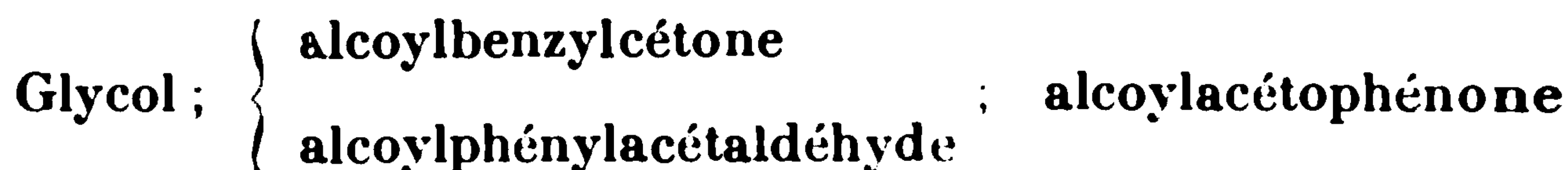
Les transformations obtenues par la chaleur sont ainsi résumées :





Pour terminer cette étude ou tentera d'obtenir la dibenzylcétone en chauffant le glycol à plus basse température (expérience qui n'a pu être réalisée faute de matière première).

Pour les méthyl- et éthylphényléthanediols, et leurs produits de déshydratation, le déplacement vers le visible des courbes d'absorption se fait dans l'ordre suivant :



Par chauffage progressif il s'est formé successivement l'aldéhyde, puis l'alcoylbenzylcétone (vers 450-500°).

M. Guerlain, qui a entrepris l'étude de la transformation des aldéhydes en cétones, a pu transformer la méthylphénylacétaldéhyde en benzylméthylcétone (500-600°). Il est vraisemblable qu'à cette température l'équilibre se déplace en faveur du composé le plus stable à haute température : l'alcoylbenzylcétone.

Les mêmes recherches sont actuellement poursuivies sur les glycols de la série grasse, et sur les glycols secondaires-tertiaires de la série aromatique.

Action des sulfites neutres sur les chloronaphtols.

M. Ch. Marschalk expose ce qui snit :

Le chloro-3-naphtol-2 et le dichloro-1.3-naphtol-2 réagissent facilement avec les sulfites neutres en solution aqueuse. Selon les conditions opératoires on obtient à partir du dichloro-1.3-napbtol-2 les sels de l'acide chloro-3-oxynaphtalène-2-sulfonique-1 ou de l'acide oxynaphtalène-2-sulfonique-1 à côté d'un autre sulfonate qui copule normalement avec les diazos et qui se forme également à partir du chloro-3-naphtol-2. A côté de ces sulfonates il se forme du β-naphtol en petite quantité.

Théoriquement on devrait considérer l'acide sulfonique du β-naphtol signalé en dernier lieu comme le dérivé 2.3 inconnu encore.

Mais on obtient le même acide sulfonique par élimination de l'azote dans l'acide aminonaphtol-sulfonique-1.2.4 de Bōniger. Les deux sulfonates sont identifiés par l'examen spectroscopique des colorants azoïques qui en dérivent, et par la transformation des produits de scission de ces derniers en acide naphtoquinone-sulfonique-1.2.4.

Celui-ci est caractérisé par son produit de condensation avec l'aniline et sa transformation en acide naphtohydroquinonesulfonique-1.2.4 puis en β-oxy-α-naphtoquinone.

Dans l'action des sulfites neutres sur les β-naphtols halogénés en 3 ou en 1 et 3 on constate donc d'une part des réactions normales et conformes aux prévisions théoriques, d'autre part la formation de l'acide naphtol-sulfonique-2.4 qui ne peut être expliquée que par des hypothèses telles que la migration de sulfo-conjugués, ou l'addition de sulfite neutre accompagné d'élimination intramoléculaire de chlorure alcalin.

Les données expérimentales actuelles ne permettent pas de trancher cette question pour le moment.

Action du magésium et du couple zinc-cuivre sur l'iodure de méthylène.

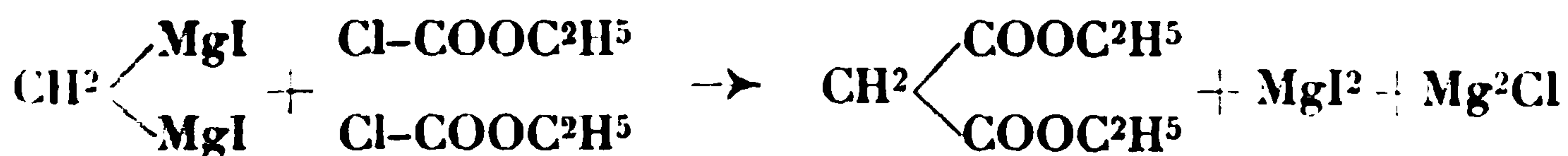
M. Guy Emscuwiller expose ce qui suit ;

Le magnésium attaque l'iodure de méthylène en solution éthérée ; la réaction s'amorce facilement et se poursuit avec un dégagement de chaleur suffisant pour maintenir l'ébullition de l'éther. Elle s'accompagne d'un dégagement d'éthylène. Dans le système deux couches liquides apparaissent. La couche inférieure renferme une combinaison organomagnésienne, que l'eau décompose avec précipitation de magnésie et dégagement de méthane, à raison d'une molécule de méthane par molécule de magnésie, et qui fixe l'iode avec régénération d'iodure de méthylène. Ces faits révèlent la formation de l'organodimagnésien $CH^2(MgI)^2$:



$$CH^2(MgI)^2 + 2H^2O \rightarrow CH^4 + Mg(OH)^2 + MgI^2$$
$$CH^2(MgI)^2 + 2I^2 \rightarrow CH^2I^2 + 2MgI^2$$

C'est le premier composé connu où deux groupements fonctionnels magnésiens se trouvent fixés à un même atome de carbone. Le rapprochement de deux atomes d'halogène dans une molécule ne constitue donc pas un obstacle à la production d'un dimagnésien ; s'il peut avoir une influence, c'est sur le rendement. Ici le rendement, rapporté à l'iodure de méthylène, est médiocre ; dans les circonstances les plus favorables, il ne dépasse pas 15 0/0. De même, avec le bromure de méthylène, le rendement en $CH^2(MgBr)^2$ est de l'ordre de 10 0/0. La petitesse des rendements rend difficile l'étude des propriétés de ces deux dimagnésiens. Parmi les produits de l'action du chloroformiate d'éthyle, on peut isoler du malonate d'éthyle, conformément à l'équation de réaction :



$$CH^2\begin{cases}MgI\\MgI\end{cases} + \begin{matrix}Cl\text{-}COOC^2H^5\\Cl\text{-}COOC^2H^5\end{matrix} \rightarrow CH^2\begin{cases}COOC^2H^5\\COOC^2H^5\end{cases} + MgI^2 + Mg^2Cl$$

Le couple zinc-cuivre lui aussi réagit aisément sur l'iodure de méthylène. Ici encore de l'éthylène se dégage, et dans la solution apparaît une combinaison organozincique ; elle fixe bien l'iode avec régénération d'iodure de méthylène, mais l'eau la décompose sans production de gaz ; il apparaît de l'iodure de méthyle. Ces faits

s'interprètent par la présence d'iodure de zinc-iodométhyle ICH^2ZnI :



$$ICH^2ZnI + H^2O \rightarrow CH^3I + \frac{1}{2} Zn(OH)^2 + \frac{1}{2} ZnI^2$$

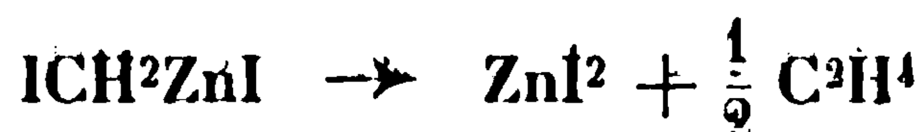


$$ICH^2ZnI + I^2 \rightarrow CH^2I^2 + ZnI^2$$

C'est là un composé singulier : le groupement fonctionnel zincique s'y trouve juxtaposé avec un halogéné sur un même atome de carbone. Il a un caractère particulier; le groupement fonctionnel zincique a une aptitude réactionnelle diminuée, en même temps qu'est augmentée la fragilité de l'édifice moléculaire. Ainsi son attaque par l'eau est beaucoup moins énergique que celle des organozinciques usuels ; il est impropre à la synthèse des cétones par la réaction des chlorures d'acides. Par contre il est extrêmement oxydable; sa solution subit une décomposition spontanée, qu'accompagne un dégagement d'éthylène. Cette décomposition s'accélère par chauffage, surtout en présence du couple zinc-cuivre, de sorte que, lors de l'action du couple sur l'iodure de méthylène, il y a formation et destruction simultanées de ICH^2ZnI :



$$CH^2I^2 + Zn \rightarrow ICH^2ZnI$$



$$ICH^2ZnI \rightarrow ZnI^2 + \frac{1}{2} C^2H^4$$

Au début la vitesse de formation l'emporte sur la vitesse de décomposition, puis toutes tendent à s'égaliser, au fur et à mesure que diminue la teneur en iodure de méthylène et qu'augmente celle du iodure de zinc-iodométhyle. Pour préparer ce dernier dans les meilleures conditions, il faut s'arrêter à temps; le rendement est alors d'environ 40 0/0. Si l'on poursuit le chauffage, ICH^2ZnI finit par disparaître totalement; on ne retrouve dans la solution que de petites quantités d'un nouvel organozincique: l'eau le détruit avec dégagement de méthane : à raison d'une molécule par deux groupements zinciques décomposés. C'est vraisemblement le dizincique $CH^2(ZnI)^2$, formé aux dépens de ICH^2ZnI :



$$ICH^2ZnI + Zn \rightarrow CH^2(ZnI)^2$$

Sa structure est analogue à celle du produit de l'action du magnésium, et la connaissance du mécanisme de l'action du couple vient éclairer celui de l'action du magnésium. Dans ce cas, la réaction étant beaucoup plus énergique, le composé intermédiaire ICH^2MgI ne peut être saisi, et l'on ne retrouve que les termes de sa décomposition, éthylène d'une part, dimagnésien d'autre part.

Si pratiquement, c'est le dimagnésien qu'on peut préparer par action du magnésium sur l'iodure de méthylène et le monozincique par action du couple zinc-cuivre, le mécanisme des deux actions n'en est pas moins tout à fait comparable.

Action des dérivés organo-magnésiens sur les N-dialcoylamides grasses.

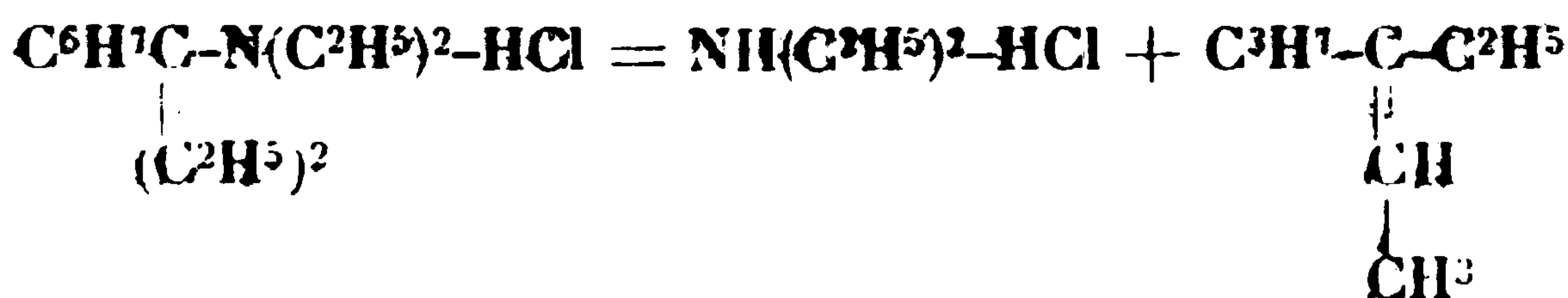
Mlle M. Montagne expose ce qui suit :

Les amides grasses N-dialcoylées $RCON(R_1)^2$, condensées avec les dérivés organomagnésiens $R'MgX$ donnent lieu : 1° à la formation de cétones $RCOR'$, suivant une réaction analogue à celle qu'a indiquée Béis pour les amides primaires (*C. R.*, 1903, t. **137**, p. 575). ; 2° à la formation des bases tertiaires $\begin{matrix}RC\text{-}N(R_1)^2\\ \parallel\\ (R')^2\end{matrix}$, suivant une réaction qui a d'abord été signalée par Bouveault (*Bull. Soc. chim.*, 1901, t. **31**. p. 1322).

Les amides étudiées ici ont été les diéthylamides propionique, butyrique et pélargonique, et la diméthylamide butyrique.

Le bromure d'éthylmagnésium fournit des rendements assez satisfaisants en amines tertiaires, surtout lorsqu'on opère en milieu benzénique. L'iodure d'éthylmagnésium ne réagit pas du tout sur la N-diéthylbutyramide et très faiblement sur la N-diéthylpropionamide. En milieu éthéré, l'iodure de méthylmagnésium ne réagit que faiblement sur la N-diéthylbutyramide; la plus grande partie de l'amide se retrouve inaltérée; le rendement eu produit basique est d'environ 6 0/0. La transformation eu picrate de ce produit basique montre qu'il est composé de deux bases non isomères; l'une d'elles, dont le picrate fond à 121°, est la base normale attendue, c.-à-d. le méthyl-2-diéthylamino-2-pentane; l'autre est formée suivant une réaction qui sera étudiée ultérieurement. La diméthylamide butyrique, condensée avec le même réactif, donne 50 0/0 de méthypropylcétone et 8 0/0 de produit basique qui est aussi un mélange de deux amines tertiaires non isomères.

La constitution des diverses bases tertiaires préparées ainsi a été établie simplement par la distillation sèche de leur chlorhydrate ou bromhydrate. Le chlorhydrate de l'éthyl-3-diéthylamino-3-hexane par ex. se décompose quantitativement de la façon suivante :



$$\begin{matrix}C^6H^7C\text{-}N(C^2H^5)^2\text{-}HCl\\ |\\ (C^2H^5)^2\end{matrix} = NH(C^2H^5)^2\text{-}HCl + \begin{matrix}C^3H^7\text{-}C\text{-}C^2H^5\\ \parallel\\ CH\\ |\\ CH^3\end{matrix}$$

La constitution du carbure éthylénique est déterminée par oxydation : on en déduit la constitution de la base tertiaire correspondante. Cette constitution a d'ailleurs été vérifiée synthétiquement.

L'action des dérivés organo-magnésiens sur les dialcoylamides grasses constitue par suite une méthode générale de préparation pour les amines tertiaires dérivées d'alcools tertiaires $\begin{matrix}R\text{-}C\text{-}N(R_1)^2\\ \parallel\\ (R')^2\end{matrix}$.

La N-diéthylacétamide se comporte d'une manière particulière qui fera l'objet d'une communication ultérieure.

Société chimique de France. — Section de Marseille

SÉANCE DU 16 MAI 1929.

Présidence de M. MOITESSIER, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

Recherches thermochimiques sur l'acétamide.

M. CALVET expose ce qui suit :

J'ai mesuré la chaleur d'hydrolyse de l'acétamide en utilisant le microcalorimètre de M. A. Tian et une méthode analogue à celle employée par Mme Bérenger-Calvet pour la mesure de la chaleur d'hydrolyse de l'acétate d'éthyle (*J. ch. Phys.*, t. **24**, p. 325; **1927**).

La réaction a été effectuée avec des quantités équimoléculaires d'acétamide et de soude. Le phénomène est exothermique. Les débits calorifiques, très faibles, portant sur l'hydrolyse d'environ 25 0/0 de 1/200 de molécule-gramme d'acétamide (impossible à mesurer avec un calorimètre ordinaire), étaient enregistrés pendant 6 heures et compensés par effet Peltier. Les corrections calorimétriques n'ont atteint que 5 0/0 au plus de la chaleur compensée.

Les dosages d'ammoniaque ont été effectués par la méthode de Ronchèse (emploi du formol).

Pour réduire les corrections il est utile de connaître la relation donnant à chaque instant les taux d'hydrolyse. Incidemment, j'ai vérifié que la réaction d'hydrolyse par la soude est bimoléculaire tout au moins pour des taux d'hydrolyse compris entre 5 et 40 0/0 et j'ai déterminé la constante de vitesse à 17° : 0,0692 (temps exprimé en heures).

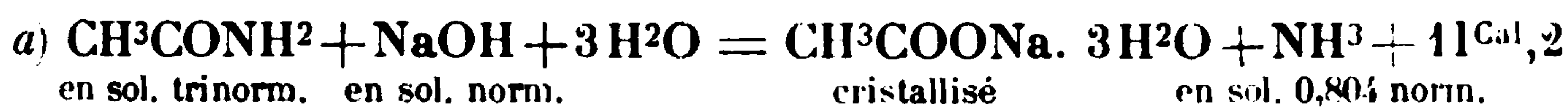
La précision de la mesure thermochimique a été d'environ 1 0/0. Il a été nécessaire pour compléter les mesures d'évaluer des chaleurs de dissolution et de dilution. Certains de ces effets thermiques, très petits et de courte durée, n'ont pu être compensés par effet Peltier ou effet Joule. On a alors utilisé le microcalorimètre en « balistique » en mesurant l'élongation maximum du spot donné par le miroir du galvanomètre. Un étalonnage préalable, en produisant par effet Joule un dégagement très court de chaleur, permettait d'évaluer les élongations en millicalorie-gramme.

Les résultats obtenus à 17° sont les suivants :

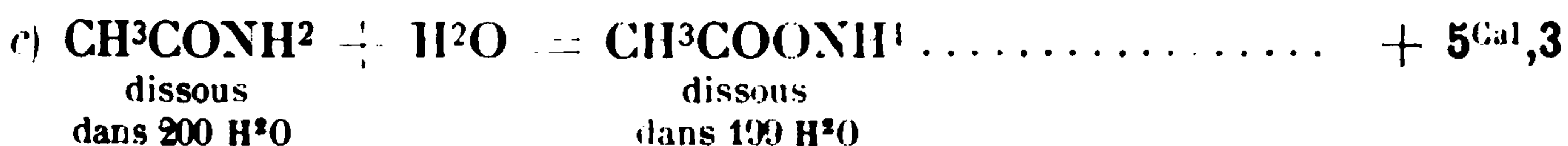
1° Chaleur de dissolution de l'acétamide (une molécule d'acétamide pour 200 molécules d'eau)...... + $2^{Cal},05$ (grandes calories).

2° Chaleur de dissolution de l'acétate de soude cristallisé $CH^3COONa, 3H^2O$ dans 199 H^2O................ − $4^{Cal},72$.

3° Chaleurs dégagées par les réactions suivantes :


a) $CH^3CONH^2 + NaOH + 3H^2O = CH^3COONa.\ 3H^2O + NH^3 + 11^{Cal},2$
en sol. trinorm. en sol. norm. cristallisé en sol. 0,804 norm.


b) $CH^3CONH^2 + NaOH = CH^3COONa + NH^3$ .... $+ 6^{Cal},55$
dissous dans 200 H²O — dissous dans 200 H²O — dissous dans 200 H²O — dissous dans 200 H²O


c) $CH^3CONH^2 + H^2O = CH^3COONH^4$ .... $+ 5^{Cal},3$
dissous dans 200 H²O — dissous dans 199 H²O


d) $CH^3COONH^4 + NaOH + CH^3COONa + NH^3$ .... $+ 1^{Cal},23$
dissous dans 199 H²O — dissous dans 200 H²O — dissous dans 200 H²O — dissous dans 200 H²O

Malgré la difficulté de pareilles mesures, ces résultats ont été obtenus avec une excellente précision; par exemple pour la réaction fondamentale (*a*) l'erreur possible n'atteint probablement pas 1 0/0.

Recherches sur la rédaction par les sucres des solutions tartrobismuthiques et cuivriques.

MM. Tian et Morlock exposent ce qui suit :

Au cours d'expériences faites sur la fusion du saccharose, l'un de nous, en collaboration avec M. Calvet et Mlle Corrieras (*Bull.*, (4), t. **35**, p. 931; 1924), avait constaté que la réduction de la liqueur de Boettger par de petites quantités de sucre interverti donne une solution brune à laquelle un dosage colorimétrique est applicable.

La réduction de la liqueur tartrobismuthique a été reprise et on a étudié les divers facteurs susceptibles d'agir sur cette réduction.

1° Le saccharose pur ne réduit pas à l'ébullition la liqueur de Boettger (20 gr. de nitrate de bismuthyle, 40 gr. de sel de Seignette dans un litre de soude à 10 0/0) tandis que, dans ces conditions, la liqueur de Fehling est lentement réduite.

2° La liqueur brune obtenue en traitant 1 cc. du réactif de Boettger (après dilution à 10 cc.) par un poids de sucre interverti inférieur à un mgr. est une solution colloïdale brune assez stable, surtout en présence d'un excès de saccharose. Mais si l'ébullition est maintenue plus de 10 minutes, en l'absence de quantités notables de saccharose, le précipité noir de sous-oxyde de bismuth se manifeste.

On a mesuré ensuite l'opacité de la solution colloïdale au colorimètre en prenant pour mesure l'épaisseur d'une solution iodée très diluée (*n*/2000) et, comme les teintes des solutions à comparer n'étaient pas tout à fait identiques, on a utilisé une lumière filtrée à travers de l'eau céleste, lumière qui est d'ailleurs particulièrement absorbée par les deux solutions brunes. On a ainsi pu établir, quantitativement, les autres faits suivants :

a) La teinte brune est due, en partie, à l'action de la soude sur le sucre interverti; l'action caramélisante de ce réactif sur le sucre interverti croît, non comme opacité limite mais comme rapidité,

avec la teneur en alcali. Aux teneurs élevées le sucre interverti est si vite altéré qu'il n'a pas le temps de réagir directement sur la liqueur tartrobismuthique et la seule action exercée sur cette liqueur ne l'est que par le sucre caramélisé, action qui est moindre que celle exercée directement par le sucre interverti.

b) La présence de saccharose diminue la teinte brune due à la réduction du bismuth trivalent par le sucre interverti. Pour une quantité très grande de saccharose (par exemple 1.000 fois le poids de sucre interverti) cette coloration est pratiquement nulle et il ne reste que la teinte due à la soude. Les poly-alcools (glycérine, mannite, agissent de même.

c) Par la dilution la coloration brune diminue, mais si l'on fait le produit du volume occupé par le liquide (contenant toujours les mêmes réactifs) par l'opacité, cette quantité passe par un maximum.

d) L'action de l'acide tartrique a été étudiée spécialement. Son influence, comme celle des poly-alcools, est toujours défavorable.

Nous avons pensé que ces faits étaient dus à la solubilité de l'oxydule de bismuth dans les poly-alcools, saccharose et acide tartrique.

Cette hypothèse s'est trouvée vérifiée par ce fait que les tartrates et les autres alcools étudiés dissolvent de petites quantités de sous-oxyde de bismuth préparé et lavé avec soin. Un dosage approximatif, en milieu légèrement sulfurique, par le permanganate de potassium (compte tenu de la légère action de cet oxydant sur le solvant en l'absence de sous-oxyde) montre la présence, par litre de solution de tartrate de sodium à 10 0/0, d'environ 38 mgr. de BiO dissous.

Nous avons été amenés à chercher si l'oxydule de cuivre ne serait pas lui aussi légèrement soluble dans les tartrates. Cette question est importante à envisager pour le dosage des sucres réducteurs par la liqueur cupropotassique lorsqu'on recueille le précipité d'oxydule.

Nos recherches nous ont donné un résultat nettement positif. La liqueur de Fehling, réduite à fond par divers réducteurs (glucose, formol, chloral), renferme en solution du cuivre à l'état cuivreux. On s'en assure par l'action sur les oxydants (MnO^4K, Br^2), par la précipitation en liqueur ammoniacale par C^2H^2, et enfin le liquide oxydé et rendu ammoniacal exige, pour être décoloré par CyK, une quantité bien supérieure à celle nécessaire pour décolorer le liquide non oxydé et rendu également ammoniacal.

Ces essais ont été corroborés par des essais directs de dissolution de Cu^2O par une liqueur alcaline de tartrate de même composition que la liqueur de Fehling, mais sans sulfate de cuivre. Ces faits sont donc à prendre en considération dans les procédés de dosage des sucres portant sur la quantification du précipité d'oxydule.

Comme application pratique des essais portant sur la réduction de la liqueur de Boettger on a établi un procédé de dosage de traces de sucres réducteurs par colorimétrie.

De simples tubes à essais peuvent être employés. On met dans l'un deux la solution à étudier et dans les autres, avec la même

dose de réactif et la même dilution, des quantités croissantes (par exemple par fraction de 1/4 de mgr.) du même sucre réducteur. Le tube examiné doit être encadré par les tubes de comparaison. Tous les tubes sont chauffés le même temps, exactement dans les mêmes conditions. Si l'on opère en présence d'un excès de sucre non réducteur (dosage du sucre interverti dans le sucre de canne) tous les tubes doivent contenir la même quantité de ce sucre.

On sait que le dosage ordinaire du sucre interverti dans le sucre de canne présente des difficultés à cause de l'action non négligeable du saccharose sur la liqueur eupropotassique. Le procédé peut, dans ce cas, être utilement employé.

Néphélémètre photographique et applications (1).

M. F. Rimattei présente son appareil.

I. *Description.* — L'appareil se compose :

1° D'une cuve optique (cuve d'absorption parallélipipédique de dimensions extérieures : $5 \times 2{,}7 \times 4$ cm³), divisée par de minces cloisons (noir mat comme les parois latérales et le fond de la cuve) en cinq compartiments identiques, ayant chacun un volume intérieur de 10 cm³.

Une mince lame de glace à faces parallèles sert de couvercle commun aux cinq compartiments.

Il n'existe aucune action chimique entre les matériaux qui constituent la cuve et les liquides qu'elle contient.

2° D'un arrangement optique permettant de faire arriver suivant l'axe des compartiments ou perpendiculairement à cet axe un faisceau de lumière parallèle sensiblement monochromatique et de photographier simultanément sur une région peu étendue de la plaque, soit la lumière transmise par les liquides contenus dans les cinq compartiments (néphélémétrie d'absorption), soit la lumière diffusée (néphélémétrie de diffusion).

II. *Fonctionnement.* — L'appareil a été réalisé en vue du dosage optique des solutions diluées dont on ne possède que quelques cm³. On procède de la manière suivante : quatre compartiments de la cuve contiennent des solutions d'un même corps dans un solvant donné; les titres (T) de ces solutions sont voisins les uns des autres et forment approximativement une progression géométrique. Le cinquième compartiment est rempli avec une solution de même nature, de titre inconnu mais compris entre deux des titres précédents. On photographie la cuve ainsi préparée et, après avoir mesuré les noircissements (d) obtenus sur le cliché, on trace la courbe $T = f(d)$; puis on détermine graphiquement le titre inconnu.

III. Résultats. — A). *Néphélémétrie d'absorption et colorimétrie photographiques.* — La précision obtenue n'est pas très grande.

(1) F. Rimattei. Méthodes et dispositifs de néphélémétrie et de colorimétrie photographique. *Rev. Méd. de France et des Colonies* n° 9, p. 509; 1927.

Pour des solutions aqueuses d'argyrol, dont le titre varie de 10^{-5} à 10^{-6}, le approximations sont comprises entre 4 et 18 0/0.

Si on dispose de 200 à 300 cm³ à analyser, on peut simplifier les montages optiques (emploi de la lumière du jour) et améliorer un peu la précision en substituant à la cuve néphélométrique un colorimètre photographique composé de trois tubes d'absorption de 40 cm. de longueur, munis d'écrans convenables.

B) *Néphélémétrie de diffusion.* — Assez délicate à mettre en œuvre; convient mieux que la néphélémétrie d'absorption pour l'analyse optique des solutions diluées. Pour les solutions aqueuses d'argyrol, de titre compris entre 10^{-5} et 10^{-6}, la précision moyenne est de 4 0/0.

C). *Sensibilité.* — En photographiant la lumière diffusée par des solutions aqueuses d'argyrol très diluées (cuve néphélémétrique éclairée par une lampe à arc de tungstène Philipps) j'ai pu déceler un millième de mgr. d'argyrol dans 10 cm³ d'eau. Cette sensibilité est environ trente fois supérieure à celle de la méthode visuelle correspondante.

Remarque. — Les procédés de renforcement des clichés ou de transformation des négatifs obtenus en positifs présentant des contrastes plus considérables, permettent d'améliorer la précision et la sensibilité de la méthode de néphélémétrie photographique.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 55. — Analyse thermique. — Systèmes renfermant le chlorure de plomb ou l'iodure mercurique comme dissolvants; par H. PÉLABON et Mme LAUDE.

(29.3.1929.)

Le chlorure de plomb fond facilement et dissout beaucoup de corps. Nous avons déterminé les courbes de fusibilité des mélanges que ce composé forme avec d'autres composés du plomb, en particulier avec le fluorure, l'iodure, l'oxyde. Nous avons également associé au chlorure de plomb le chlorure d'argent et le chlorure cuivreux.

Système $PbCl^2$-PbF^2. — La température de solidification commençante décroît régulièrement quand la concentration en PbF^2 augmente. On a une portion de droite qui joint le point de fusion du chlorure (498°) à un eutectique qui se solidifie à 461°,5 et dont la composition est : 43 mol. de PbF^2 pour 457 mol. de $PbCl^2$. Le liquidus se termine par une ligne presque droite qui joint ce point au point de fusion 908° du fluorure de plomb.

Système $PbCl^2$-PbO. — La ligne qui part du point de fusion du

chlorure aboutit à un eutectique qui fond à 402° et qui renferme environ 30 mol. de PbO et 70 mol. de $PbCl^2$, de là, part une deuxième branche qui se dirige en ligne droite vers le point de fusion

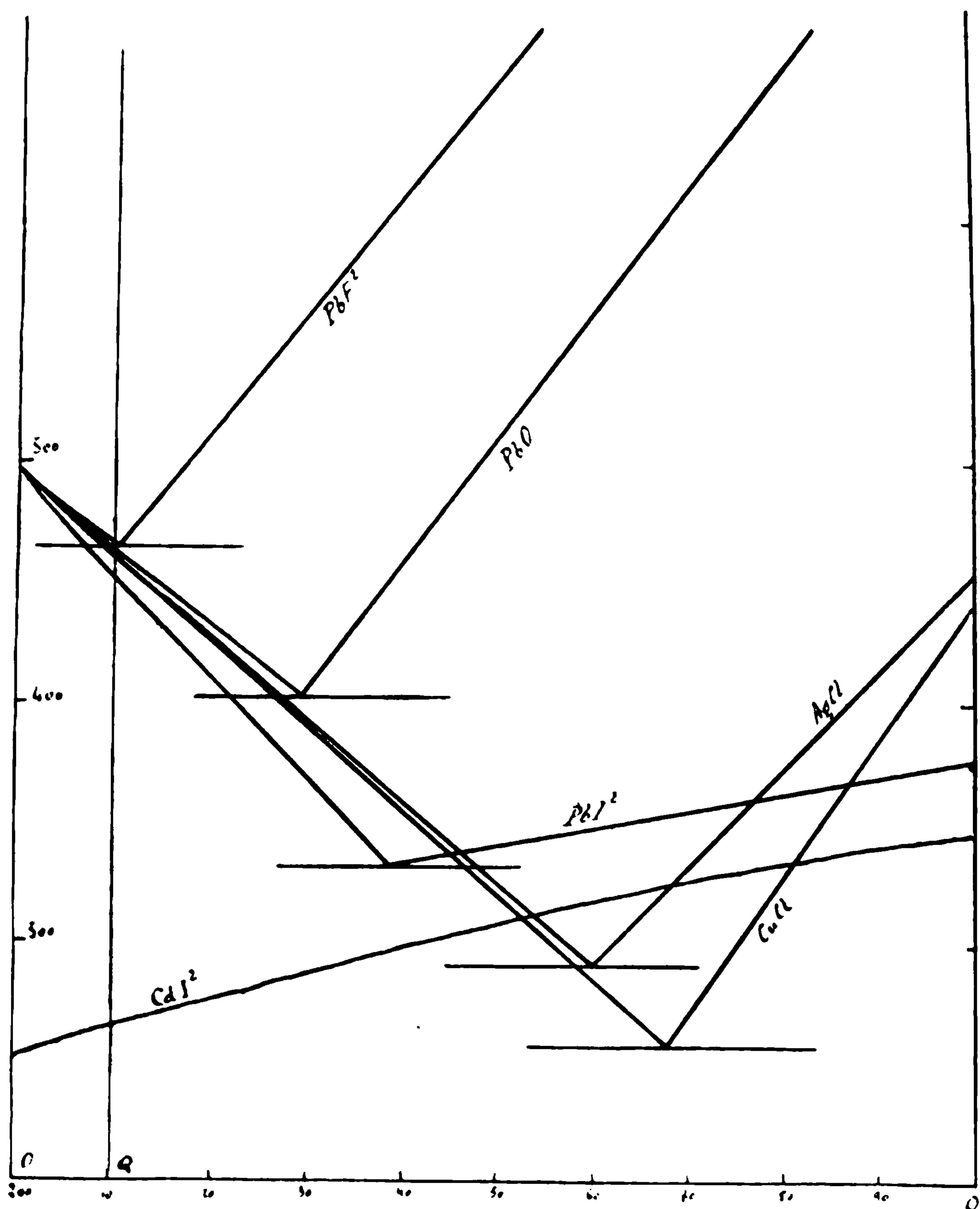


Fig. 1.

de la litharge 765°. A chaud il ne se forme donc pas d'oxychlorure de plomb.

Système $PbCl^2$-PbI^2. — Les résultats sont peu différents, au début la ligne de fusibilité ne suit pas les précédentes mais se place nettement au-dessous; ceci doit provenir d'une légère dissociation de PbI^2 qui perd toujours un peu d'iode quand on le chauffe. L'eutectique fond à 838°, on a ensuite une droite jusqu'au point de fusion 380° de PbI^2.

Système $PbCl^2$-AgCl. — L'eutectique a pour coordonnées 291° et

61 AgCl, 39 $PbCl^2$. La deuxième branche de la ligne en V se termine au point de fusion du chlorure d'argent 455°.

Système $PbCl^2$-CuCl. — La ligne qui part du point de fusion du chlorure de plomb est confondue avec celle qui est relative au chlorure d'argent si l'on donne au chlorure cuivreux la formule CuCl. L'eutectique fond à 258° et CuCl à 440°.

Tous les résultats qui précèdent nous ont permis de construire les diagramme Fig. 1.

Constante cryoscopique de $PbCl^2$. — La formule de Van't Hoff

$$K = \frac{0{,}01988\ T^2}{L}$$

où L est la chaleur de fusion du solvant en calories-grammes par gr. du corps, T la température absolue de fusion, donne ici :

$$K = \frac{0{,}01988\ [498 + 273]^2}{18{,}5} = 642{,}64$$

Si m est le nombre de gr. du corps dissous dans 100 gr. du dissolvant, M la masse moléculaire du corps dissous et C l'abaissement du point de congélation

$$C = K \frac{m}{M}$$

mais

$$m = 100 \frac{n}{n'} \frac{M}{M'}$$

n nombre de molécules du corps dissous, n' nombre de molécules du dissolvant de masse mol. M'

$$C = K . 100 \frac{n}{n'} \frac{1}{M'}$$

Comme les lignes sont droites on peut considérer les mélanges pour lesquels $\frac{n}{n'} = \frac{1}{9}$ c'est-à-dire ceux dont la décomposition se rapporte au point Q dont l'abscisse OQ = 1/10 de OO'

$$C = 642{,}64 \times \frac{100}{9 \times 278} = 25°{,}68$$

L'ordonnée commune à toutes les lignes devrait être :

$$498° - 25°{,}68 = 472°{,}32$$

cette température dépasse de quelques degrés les températures trouvées directement :

461°	pour la solution de	....	PbF^2
468°	— —	....	PbO
468°	— —	....	AgCl
465°	— —	....	CuCl

Systèmes qui comprennent l'iodure mercurique comme solvant. — Nous n'avons considéré que l'iodure de cadmium et l'iodure mercureux.

L'iodure de cadmium se dissout très bien dans l'iodure mercurique en donnant des mixtes dont les points de solidification commençante sont distribués très régulièrement sur une ligne continue qui va du point de fusion de HgI^2 : 256°, au point de fusion de CdI^2 : 350°.

Les deux corps isomorphes forment une suite ininterrompue de cristaux mixtes.

Un cas plus intéressant est celui où l'on associe à l'iodure mercurique, l'iodure mercureux. Maurice François (1) qui a préparé ce

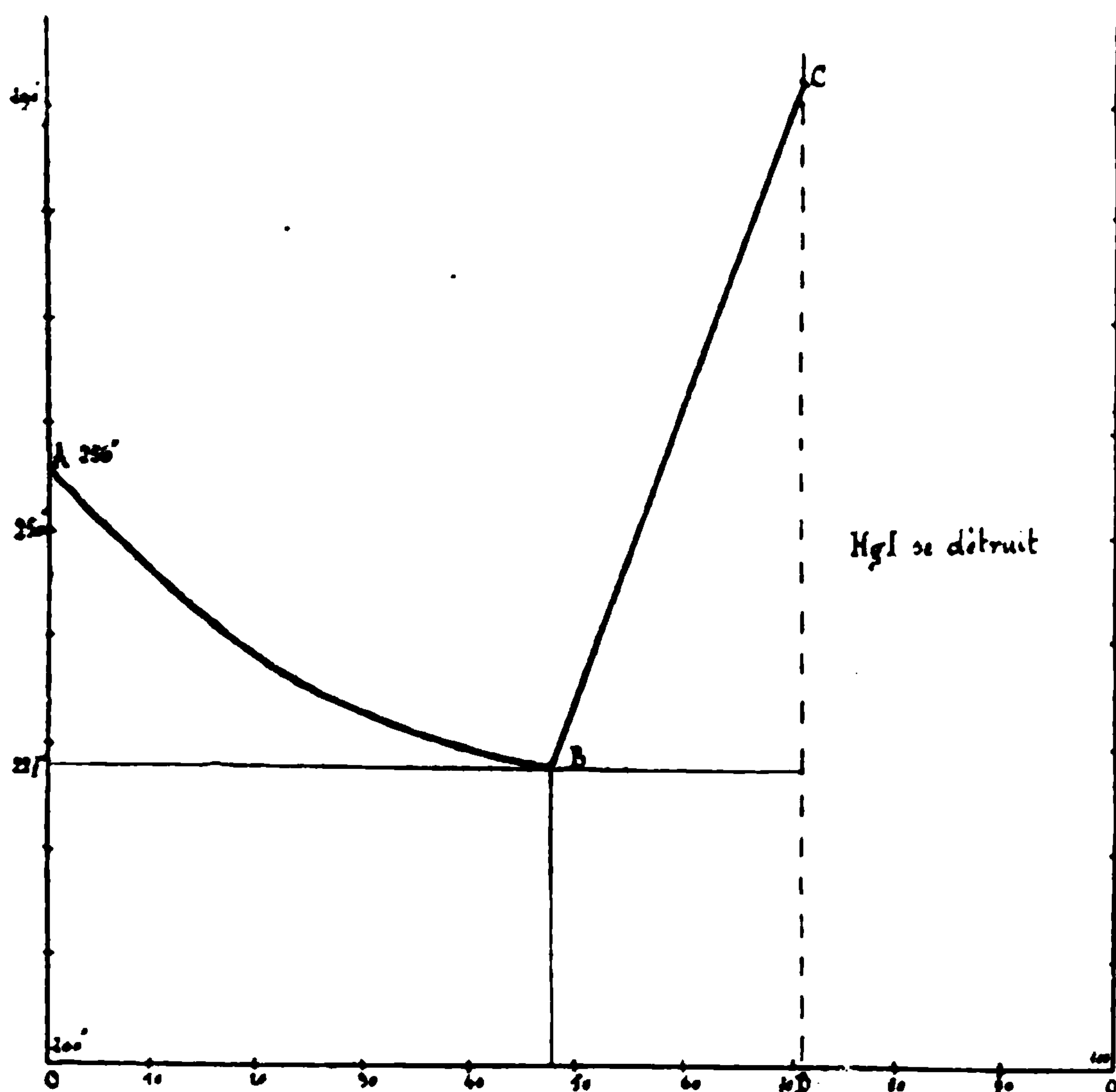


Fig. 2.

corps à l'état pur, a montré qu'il est d'un jaune vif et non pas vert comme on le dit encore quelquefois ; il a montré encore que l'iodure mercureux ne peut être fondu sans décomposition et que pour une température donnée un équilibre existe entre le mercure, l'iodure mercurique et l'iodure mercureux



$$2\,HgI \rightleftarrows HgI^2 + Hg$$

A 300° il y a 36 gr, 5 d'iodure mercurique dans la phase qui surnage le mercure pour 100 gr. de cette masse. A 350° il y a 37 gr. 62 0/0. Il a retrouvé ces nombres en étudiant la réaction inverse du

(1) M. François, *Thèse de la Faculté des Sciences de Paris* (1901).

mercure sur HgI^2. En attribuant à l'iodure mercureux la formule HgI l'équilibre observé par François correspond pour 300° au mélange de 29 mol. HgI^2 pour 71 mol. HgI. A 350° au mélange : 30 mol. HgI^2 pour 70 mol. HgI.

La détermination du liquidus et du solidus ne peut être faite que dans les limites où les solutions sont stables c'est-à-dire entre l'ordonnée à l'origine OT et l'ordonnée DC qui se rapporte au mélange à 70 mol. 0/0 de HgI. On peut tracer ainsi la courbe AB qui joint le point de fusion A, 256° de l'iodure mercurique à l'eutectique B, 227° (Fig. 2) qui contient 47,5 mol. HgI et 52,5 mol. HgI^2. Pour les mélanges plus riches en HgI les points de solidification commençante se placent sur la droite BC qui s'élève rapidement et aboutit à 292° ordonnée de D. L'équilibre étudié par François s'établit trop vite pour pouvoir construire la courbe au delà de D. Il est donc impossible de connaître le point de fusion de HgI.

Remarque. — Lors de l'étude du mélange des deux iodures de mercure nous avons analysé chaque mélange après la détermination des points de fusion c'est-à-dire que nous y avons dosé le mercure et l'iode. Un calcul permettait de déduire les proportions de HgI et de HgI^2. Un procédé simple de dosage consiste à disposer une masse connue du mélange au fond d'un tube à essais, on met ensuite dans le tube une spirale de cuivre de poids connu, le tube est placé au fond d'un autre où l'on a fait le vide. En chauffant la partie occupé par le mélange, l'iode est retenu par le cuivre tandis que le mercure se condense à l'extrémité froide; il est facile de le rassembler pour le peser, l'augmentation de poids de la spirale de cuivre donne l'iode.

On voit que le diagramme de fusibilité pour les mélanges HgI^2 et HgI ne peut être construit que dans la région située à gauche de l'ordonnée CD, on ne peut connaître le point de fusion de l'iodure mercureux.

N° 56. — Action des rayons ultra-violets sur quelques composés minéraux; par E. MONTIGNIE.

(2.3.1929.)

MM. Jacques Risler et Foveau de Courmelles ont fait paraître dans les Comptes rendus de l'Académie des Sciences (t. 187. N° 21. 19 Novembre 1928) une note relatant l'action des rayons lumineux sur le chlorure de potassium. Ces auteurs ont étudié l'influence des rayons solaires, des rayons ultra-violets, avec ou sans filtre, de la lumière orangée, de la lumière privée de l'infra-rouge. Ils ont constaté que l'action activante la plus marquée se manifestait dans la partie ultra-violette du spectre.

Il m'a semblé intéressant d'étendre le champ de ces expériences, d'abord aux autres composés du potassium, puis aux composés de l'ammonium, du calcium, du magnésium.

Pour ces diverses expériences, nous avons utilisé le dispositif suivant :

L'étincelle d'une forte bobine de Rhumkorff éclate entre deux tiges de fer distantes de 1cm. 1/2. Nous disposons à 4 cm. de cette étincelle la substance que nous irradions 1/2 heure ou 1 heure suivant les cas. Après irradiation, les composés sont placés en chambre noire sur des plaques photographiques Gevaert Sensima après interposition d'une lamelle de quartz pour éviter l'action du composé sur la plaque comme il a été indiqué dans la note précédente et celle de Mlle Maracinéanu.

Nous avons obtenu les résultats suivants en opérant toujours avec de l'utra-violet sans filtre.

Sels baloïdes du potassium :

KCl irradiation 1 h ; durée de contact 25 jours.

KBr irradiation 1 h ; durée de contact 25 jours.

Impression photographique bien nette un peu plus forte pour KBr que pour KCl. Le fluorure et l'iodure de potassium étant déliquescents n'ont pu être mis en expérience.

Pour la même raison le carbonate neutre de potassium n'a pas donné de résultat.

Pour SO^4K^2 cristallisé irradié 1 heure, durée de contact 25 jours on obtient une impression de la même intensité que celle de chlorure.

NO^3K pulvérisé et NO^3K cristallisé irradiés 1/2 heure et mis en contact 25 jours avec la plaque photographique ont donné une impression assez faible, plus faible que celle de KCl. Si on porte la durée d'irradiation à 1 heure on obtient alors un résultat identique à celui de KBr.

Nous avons ensuite expérimenté le chlorate, le perchlorate, le permanganate de potassium qui irradiés 1/2 heure ont donné des impressions très vigoureuses. Le nom du produit que j'avais inscrit sur un petit carré de papier bulle s'est trouvé nettement imprimé à côté de chaque tas de sel mis en expérience. Pour les chromate et bichromate de potassium on obtient le même résultat que cidessus.

Parmi les sels organiques du potassium, j'ai traité 2 composés que l'on rencontre habituellement dans la nature, le sel d'oseille e le tartrate acide de K ou crème de tartre.

Le sel d'oseille irradié 1 heure, durée de contact 25 jours m'a donné un résultat identique à celui du chlorate ou perchlorate de potassium.

La crème de tartre dans les mêmes conditions m'a donné une impression un peu moins vigoureuse mais très nette cependant.

Les sels ammoniacaux : NH^4Cl, $PO^4H(NH^4)^2$ après 50 jours de contact, les sels de magnésium : MgO, SO^4Mg après 70 jours n'ont donné aucun résultat. Parmi les sels de calcium : CaF^2 et $(PO^4)^2Ca^3$ que nous avons mis en expérience croyant obtenir aussi un résultat négatif, nous ont fourni des impressions nettes un peu plus intenses que celle de KBr et un peu inférieure à celle de la crème de tartre. Durée d'irradiation 1 heure. Durée de contact 82 jours.

Vu le résultat positif obtenu dans ces conditions, nous allons

continuer à expérimenter les principaux sels de Ca, Ba, Sr en particulier les composés suivants :

CO^3Ca, SO^4Ca, silicate de Ca, $(H-COO)^2Ca$. oxalate de Ca
CO^3Ba, SO^4Ba, $BaCl^2$
CO^3Sr. SO^4Sr

avec le même temps d'irradiation et la même durée de contact pour pouvoir comparer l'intensité de leurs réactions sur la plaque. Certains de ces composés existant normalement dans les plantes ou dans le sol, ces recherches peuvent conduire à des expériences intéressantes.

N° 57. — Sur une acétine et un diglycide cristallisés ; par MM. M. BATTEGAY, H. BUSER et E. SCHLAGER.

(23.3.1929.)

La note de M. Rangier (1) sur les condensations de la glycérine signale des circonstances au cours desquelles, l'auteur isola incidemment une acétine cristallisée.

Cette note nous incite à résumer les résultats d'une étude qui nous a permis, à nous-mêmes, dans des conditions différentes, de préparer, sans doute, la même acétine.

Elle prend naissance dans le traitement de la glycérine avec de l'acide acétique 100 0/0, en présence d'acide sulfurique concentré. Ce traitement conduit à un mélange composé principalement d'acétines mono-et polymères desquelles nous séparons l'acétine cristallisée par distillation fractionnée sous vide.

Elle se présente sous forme de fines aiguilles blanches de p. d. f. 124° et de p. d'éb. 179° sous 16 mm.

Le mode opératoire consiste à chauffer 120 gr. de glycérine anhydre avec 200 gr. d'acide acétique 100 0/0 et 2 gr. d'acide sulfurique 66° de manière à ne pas dépasser 135°, et à éliminer au fur et à mesure, par distillation à 105°, l'eau formée. Celle-ci échappe à l'état d'acide acétique dilué que l'on remplace, dans l'intervalle de 8 heures, par 5 portions successives de 20 cc d'acide acétique pur.

Le produit de réaction est soumis ensuite au fractionnement, sous un vide ininterrompu de 16 mm, lequel conduit, entre 110 et 160°, à une fraction d'à peu près 40 gr. d'acétines monomères, puis entre 160 et 190°, à une fraction d'une trentaine de grammes d'acétines polymères, qui abandonnent à froid une substance cristallisée. Cette dernière représente une quantité variant de 4 à 8,2 gr. Nous avons enfin une fraction de 10 à 20 gr. qui passe entre 190 et 250° et un résidu de 30 à 40 gr.

La substance cristallisée est filtrée, puis recristallisée deux fois dans l'eau, où elle ne se dissout convenablement qu'à chaud.

L'analyse a donné, en opérant sur 0,1522gr. de substance, 0,2875 gr.

(1) *Comptes rendus.*, 1928, t. 187, p .345.

CO^2 et 0,0946 gr. H^2O, soit C pour cent : 51,53 et H pour cent 6,95, ce qui correspond à la formule $C^5H^8O^3$ ou à un multiple de celle-ci. La cryoscopie (2) permet de préciser un poids moléculaire correspondant à la formule doublée $C^{10}H^{16}O^6$ (232) ; la substance comprend, d'autre part, conformément à la détermination de l'indice de saponification (3) deux groupes acétyle.

L'acétine cristallisée est, par conséquent, à représenter par la formule d'un diacétyldiglycide $C^6H^{10}O^2$ $(O.CO.CH^3)^2$, où le radical $C^6H^{10}O^2$, est sans doute le résultat d'une condensation de deux molécules de glycérine avec élimination de deux molécules d'eau.

Nous avons réussi, par ailleurs, à séparer le diglycide correspondant.

Nous traitons à l'ébullition et au reflux avec de l'acide chlorhydrique (4), pendant environ une heure, la dissolution alcoolique du diacétylglycide. Nous chassons, par évaporation, l'acétate d'éthyle formé, l'alcool et l'acide chlorhydrique, puis distillons, sous vide, le résidu. Celui-ci passe à l'état de liquide limpide et incolore, qui se prend finalement, à froid, en une masse cristalline.

Recristallisée dans l'alcool où elle est moins soluble que dans l'eau, elle fournit de superbes cristaux doués d'une saveur douce de p. de fusion 96-97° et de p. d'éb. 173° sous 16 mm.

L'analyse élémentaire et la détermination du poids moléculaire correspondant au diglycide $C^6H^{12}O^4$: 0,1542 gr. de substance, donnent 0,2770 gr. CO^2 et 0,1136 gr. H^2O soit C pour cent : 49,0 et H pour cent : 8,24, calculé pour $C^6H^{12}O^4$ C pour cent : 48,65 et H pour cent : 8,10. La détermination cryoscopique fournit une dépression de 12°, pour la dissolution de 0,0024 gr. de substance dans 0,0571 gr. de camphre.

L'acétylation du diglycide régénère le produit de départ. La benzoylation conduit au dibenzoyldiglycide qui, recristallisé dans l'alcool, forme de beaux feuillets blancs, fusibles à 138°. Ceux-ci sont facilement solubles p. ex. dans l'alcool et le benzène, et insolubles dans l'eau.

Le diglycide mis en fusion, avec un excès de trichlorure de phosphore, aboutit à un dérivé chloré qui purifié, par sublimation, fond à 112° et présente toutes les propriétés du dichlorodiglycide préparé, d'une part, par Fauconnier et Samson (5). et d'autre part, par Stoehr (6).

Les diglycide et diacétyldiglycide ont déjà été, à maintes reprises,

(2) Nous avons dissous 0,1468 gr. de substance dans 11,349 gr. de phénol et constatons une dépression cryoscopique de 0,42°, correspondant à p mol. de 224,83. En dissolvant, d'autre part, 0,0034 gr. de substance dans 0,0424 gr. de camphre, nous avons une dépression cryoscopique de 13° soit p. mol. de 246,73.

(3) L'indice de saponification n'a pu être déterminé qu'à froid, en solution pyridique, avec de la soude caustique *n*/2. Cette dernière provoque, à chaud, des réactions secondaires qui faussent les résultats

(4) M Berthelot, *Ann. Ch.*, (3) t. 41, p. 278.

(5) *Bull. Soc. Chim.*, 1887, t. 48, p. 236-238.

(6) *Journ. f. prakt. Chem.*, 1891, (2, t. 55, p. 84,

l'objet de différentes études, dans lesquelles ces deux substances se trouvent cependant toujours décrites, comme étant des liquides visqueux. Nous rappellerons à cet égard les travaux de Lourenço (7), v. Richter (8), Breslauer (9), Geitel (10).

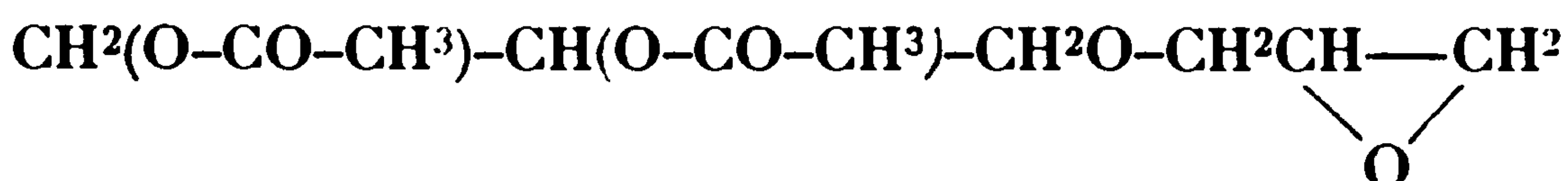
Notre attention a été retenue plus particulièrement par les expériences de Breslauer qui répéta celles de v. Richter, pour obtenir l'acétate de l'alcool épihydrique, par l'action de l'acétate de soude sur la dissolution alcoolique d'épichlorhydrine.

Alors que v. Richter n'obtint, à côté de l'acétate d'éthyle que des produits de polymérisation, tels que des di-et triglycides, Breslauer put en séparer une petite quantité d'acétate épihydrique et reconnaître, dans la majeure partie des produits de polymérisation, un acétate de di-glycide liquide visqueux et distillant entre 250 et 260°. Celui-ci donne par saponification, l'aide de soude caustique, un diglycide également liquide.

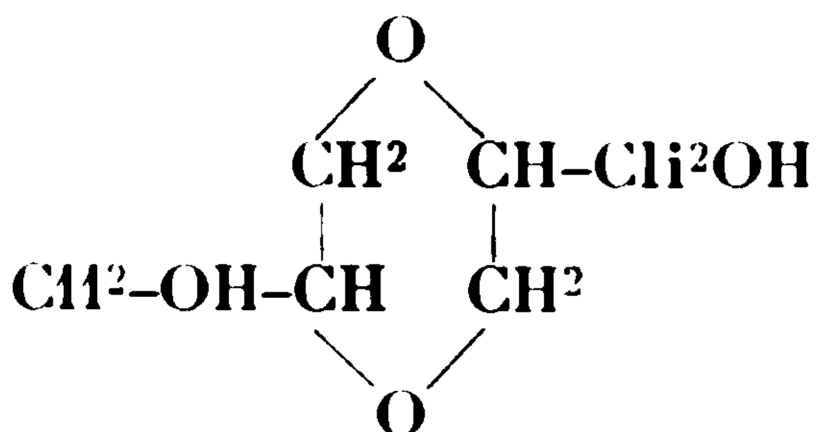
Nous avons repris nous-mêmes, les essais de Breslauer, en distillant, sous un vide de 16 mm, le produit de réaction extrait au moyen de chloroforme et nous avons pu constater, en abandonnant quelques jours, à elle-même la fraction qui passe à 170°, que celle-ci dépose des cristaux qui fondent à 120°

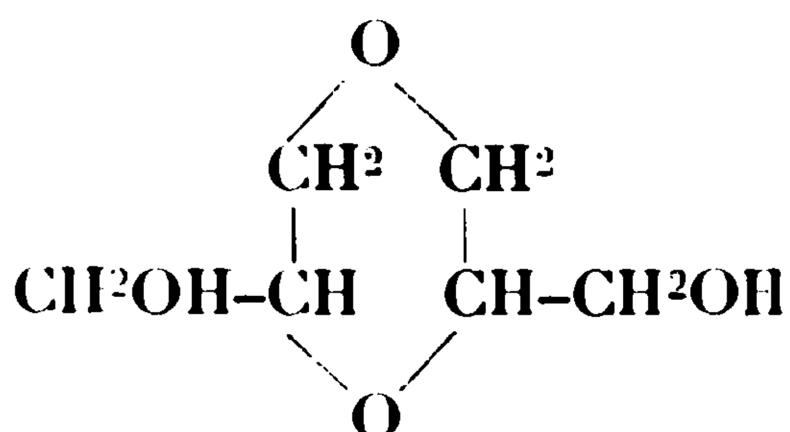
Ces cristaux que nous n'avons pu obtenir qu'en très petite quantité, sont vraisemblablement identiques avec notre diacétyldiglycide fusible à 121°. Le point de fusion d'un mélange des deux produits n'est guère abaissé.

Les produits de réaction de l'acétate de potassium et de l'épichlorhydrine ont encore fait, tout récemment, l'objet de nouvelles études par P. A. Levene et A. Walti (11) qui mentionnent, entre autres, l'obtention d'un diacétylglycérylglycide. Celui-ci distillerait, sous 0,5 mm, entre 114 et 165°, et correspondrait à la formule :



Nous croyons devoir assigner, par contre, au diglycide cristallisé que nous avons isolé et qui résiste, comme son acétine, à l'eau bouillante, la constitution d'un dérivé du 1.4 dioxane pour lequel la théorie prévoit les deux possibilités suivantes :





(7) *Ann. Chim.*, 1860, (3) t. **60**, p. 52; *Ann. d. Chem.* 1867, t. **119**, p. 231.
(8) *D. Ch. G.*, 1877, t. **10**, p. 683.
(9) *Journ. f. prakt. Chim.*, 1879, (2) t. **20**, p. 191.
(10) *Journ. f. prakt. Chem.*, 1891, t. **55**, p. 417.
(11) *Bull. Soc. Chim.*, 1929, t. **46**, p. 62; *Journ. biol. Chem.*, 1928, t. **77**, p. 685.

N° 58. — Remarques à propos d'un mémoire de Longuinof et Margolise; par S. SABETAY et J. BLÉGER.

(25.4.1929.)

Dans le numéro de février du *Bulletin* (1) M. Longuinof et Mlle Margoliss dans un mémoire intitulé « Contribution à l'étude des hydroterpènes aliphatiques » s'étendent plus longuement sur la préparation de quantités « plus ou moins notables » de tétrahydroraniol par hydrogénation catalytique du géraniol. Or, en cherchant à déterminer, sur une suggestion de M. Paul Schving, si le tétrahydrogéraniol, le dihydrorhodinol et le dihydrocitronnellol pourraient remplacer en parfumerie le géraniol, le rhodinol et le citronnellol, nous avons étudié dans un mémoire paru en août 1928 (2), les meilleures conditions de préparation de ces décanols à l'état de pureté au point de vue odeur. Avec l'alcool à 75 0/0 comme solvant et le platine comme catalyseur, nous avons montré avant les auteurs sus-mentionnés qu'on peut arriver au tétrahydrogéraniol et au dihydrorhodinol avec des rendements excellents, c'est-à-dire en évitant la formation de produits secondaires (carbures) comme c'est le cas pour l'hydrogénation du géraniol dans l'éther comme solvant. D'autre part, nous avons également observé que l'absorption de l'hydrogène, vive au commencement, se ralentit ensuite ce qui s'expliquerait, d'après M. Longuinof et Mlle Margoliss, par la facilité inégale de la réduction des deux doubles liaisons du géraniol. En ce qui concerne la facilité d'hydrogénation des doubles liaisons et des groupements fonctionnels dans les terpènes aliphatiques l'opinion courante (3) que la double liaison 6 s'hydrogène d'abord, puis le groupement fonctionnel, et enfin la double liaison 2, ne peut être généralement soutenue depuis que nous avons montré qu'en hydrogénant le citronnellal en dihydrocitronnellal, la double liaison 2 s'hydrogène avant le groupement fonctionnel :

$$\begin{matrix} CH^3 \diagdown & (2) & H & H^2 & H^2 & (6) & \\ & C{=}C{-}C{-}C{-}C{=}CH.CHO \\ CH^3 \diagup & & & & & | \\ & & & & & CH^3 \end{matrix}$$

En nous reportant au mémoire de M. Longuinof et de Mlle Margoliss nous croyons qu'on doit considérer comme critérium de pureté du géraniol, à côté du point d'ébullition, de la densité et de l'indice de réfraction, l'inactivité optique : la plupart des géraniols commerciaux étant, bien que passant sous 1°, optiquement

(1) *Bull.* (4), 1929, t. **45**, p. 156.
(2) *Bull.* (4), 1928, t. **43**, p. 839.
(3) A. Skita, *D. ch. G.*, 1909, t. **42**, p. 1634. — V. Grignard et Escourrou, *Bull.* (4), 1925, t. **37**, p. 543. — Armstrong et Hilditch, *Chim. et Ind.*, 1924, vol. XII, p. 211.

actifs (4). En ce qui concerne la nomenclature il est peut-être temps de réserver les noms de tétrahydrogéraniol au *d.l*-diméthyl-2.6-octanol-8; dihydrocitronnelloi au *d*-diméthyl-2.6-octanol-8, et dihydrorhodinol au *l*-diméthyl-2.6-octanol-8. Il n'est pas impossible que le *d.l*-diméthyl-2.6-octanol-8 synthétique et ses antipodes optiques, bien que chimiquement identiques aux tétrahydrogéraniol, dihydrorhodinol et dihydrocitronnellol, possèdent de petites différences dans la nuance de l'odeur.

(Laboratoire de Recherches de la Parfumerie Houbigant, Puteaux (Seine).

N° 59. — Etude chimique de l'huile de foie d'un jeune squale « pèlerin » mâle (Cetorhinus maximus, Günner). — Relations biologiques entre les cholestérols et le squalène; par MM. Émile ANDRÉ et Henri CANAL.

(16.4.1929.)

Pendant les vacances de l'année 1926, nous avons fait au laboratoire de biologie marine du Collège de France à Concarneau un séjour d'étude de quelques semaines au cours desquelles nous avons préparé un assez grand nombre d'échantillons d'huiles d'animaux marins soit avec les matériaux rapportés par les bateaux de pêche de Concarneau, soit avec ceux que nous allions chercher à Lorient.

Dans la soirée du 14 août, la barque n° 1.832 du Guilvinec, patron Lebec, ramenait à Concarneau un squale d'assez grande taille dont on vint proposer l'achat au laboratoire. Accompagné du directeur M. Legendre, nous nous rendîmes auprès du bateau et nous reconnûmes que l'animal capturé était un jeune pèlerin, Cetorhinus maximus, Günner. Il fut acheté séance tenante. Il devait être fort jeune; son poids et sa longueur (90 kilogrammes et 3 m. 40 (*) étaient en effet fort petits relativement à ceux des animaux adultes; des naturalistes dignes de foi ont indiqué en effet que ceux-ci peuvent atteindre 12 mètres et peser de 12 à 14 tonnes.

Ce jeune squale fut disséqué aussitôt arrivé au laboratoire et ses principaux organes furent pesés et mesurés. Le foie de couleur rosée paraissait parfaitement sain; son poids était de 5.400 gr. Dès qu'il fut retiré de l'animal, il fut coupé en menus morceaux et mis à cuire au bain-marie d'eau bouillante pour en retirer l'huile. Celle qui vint surnager la bouillie de foie cuit fut prélevée et filtrée; le résidu de cuisson égoutté et légèrement pressé dans un nouet de tarlatane en laissa écouler une nouvelle quantité qui fut réunie à la

(4) Voir TIEMANN et SCHMIDT, *D. ch. G.*, 1896, t. **29**, p. 919. Ces auteurs disent que l'obtention du géraniol optiquement inactif est très difficile, même après purification à l'aide de l'anhydrique phtalique.

(*) La nageoire caudale, très développée, mesurait à elle seule près de 50 centimètres et fut comptée, comme il est d'usage, dans la longueur totale.

première. L'huile filtrée et claire pesait en tout 2 kgr. 675, quantité correspondant sensiblement à un rendement de 50 p. 100. Il est certain que nous n'avons pas pu retirer par ce procédé toute l'huile contenue dans le foie, mais les moyens du laboratoire ne nous permettaient guère de faire mieux ; au reste, la méthode de travail employée dans beaucoup de petites installations industrielles n'est pas sensiblement différente de celle que nous avons suivie.

Ce ne fut pas sans une réelle déception que nous dûmes nous contenter d'une quantité d'huile aussi insignifiante, pour un pèlerin, alors qu'un animal adulte aurait pu nous en fournir plusieurs quintaux. Plus tard, nous avons reconnu que l'huile de foie de jeune pèlerin n'avait jamais été étudiée; les résultats des recherches chimiques que nous avons entreprises pour connaître sa composition nous ont fait apprécier toute la valeur de l'échantillon récolté. Par ailleurs, nous avions fait une observation biologique intéressante en constatant que, chez le jeune squale pèlerin, le foie est proportionnellement beaucoup plus petit que chez l'adulte. Le foie du jeune mâle capturé représentait exactement 6 p. 100 de son poids, tandis que, d'après De Blainville (1), un adulte mesurant 8 m. 50 et pesant environ 9 tonnes, possédait un foie pesant plus de 1.000 kilogrammes, soit 12,5 p. 100 de la masse totale.

L'échantillon d'huile conservé en ballons scellés a été étudié ultérieurement, mais ses principaux caractères physiques et chimiques furent déterminés peu de temps après sa préparation. Les résultats de ces déterminations ont été publiés, à titre de prise de date, aux procès-verbaux des séances de la Société chimique de France (2). Ils indiquaient que cette huile est profondément différente de l'huile de foie de pèlerins adultes. Précédemment (3), nous avions étudié l'huile de deux pèlerins femelles capturés l'un en mai 1923, l'autre en mai 1924, toujours dans la baie de Concarneau.

On trouvera dans le tableau ci-dessous les caractères de ces trois huiles :

Désignation	Pèlerin jeune ♂ (1926)	Pèlerin adulte ♀ (1924)	Pèlerin adulte ♀ (1923)
Densité d_0^{15}	0,9105	0,8861	0,885
Indice de réfraction n_D^{20}	1,4865	1,4819	1,4836
Pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$	— 6°54'	trop colorée	— 1°11
Indice de saponification	98,7	99,6	90,4
Indice d'iode (Hanus)	155,2	214,0	249,1
Acidité exprimée en acide oléique 0/0	nulle	»	»
Indice d'acétyle	nul	»	»

(1) *Ann. du Muséum*, 1811, t. **18**, p. 88.
(2) *Bull. Soc. chim.* (4) 1927, t. **41**, p. 921.
(3) *Ann. de chim.*, (10) 1927, t. **7**, p. 69 à 113.

Saponification et extraction des matières insaponifiables de l'huile de foie de jeune pèlerin.

Par saponification au moyen d'une solution hydro-alcoolique de soude, nous avons scindé ces huiles en trois fractions : acides gras, substances insaponifiables, eaux glycérineuses. Nous rappelons brièvement que les substances insaponifiables sont obtenues en agitant, mécaniquement et à plusieurs reprises, avec de l'éther, la solution hydroalcoolique de savons versée dans un grand volume d'eau distillée. Cette opération doit être renouvelée de 10 à 12 fois, encore la séparation n'est-elle pas absolument complète. Les acides gras sont extraits en traitant par l'acide sulfurique dilué la solution de savons débarrassée des substances insaponifiables ; les eaux glycérineuses sont constituées par le liquide aqueux, résidu de cette double extraction. Les résultats fournis par l'huile de foie de jeune pèlerin sont mis en regard avec ceux que nous avions obtenus antérieurement en étudiant les deux huiles de foie de pèlerins adultes :

Désignation	Pèlerin jeune ♂ (1926)	Pèlerin adulte ♀ (1924)	Pèlerin adulte ♀ (1923)
Matières insaponifiables.........	40,5 p. 100	50,0 p. 100	44,0 p. 100
Acides gras......................	58,5 —	47,0 —	52,0 —
Glycérine........................	3,21 —	2,64 —	4,2

Les dosages de glycérine ont été opérés par la méthode à l'acétine.

Etude des matières insaponifiables. — Ce n'est pas sans surprise que nous avons constaté que les matières insaponifiables de l'huile de pèlerin jeune, à l'inverse de celles des deux autres huiles, étaient solides à la températures ordinaire; leur couleur était d'un blanc crémeux; elles possédaient les caractères physiques et chimiques suivants :

Désignation	Pèlerin jeune ♂ (1926)	Pèlerin adulte ♀ (1924)	Pèlerin adulte ♀ (1923)
Point de fusion	106-107°	liquides à + 15°	liquides à + 15°
Indice d'iode (Hanus)	198,6	373,6	382,6
Indice d'acétyle (E. André).	87,9	»	»

L'indice d'acétyle élevé et l'indice d'iode relativement bas des

matières insaponifiables de l'huile de foie de pèlerin jeune indiquaient qu'elles devaient contenir une forte proportion d'alcools de haut poids moléculaire. Nous les avons dissoutes à chaud dans deux fois leur poids d'acétone; cette solution, soigneusement refroidie dans un mélange de glace et de sel, a laissé déposer de beaux cristaux nacrés qui, après essorage, se présentaient sous forme de lamelles brillantes ayant l'aspect du cholestérol; nous en donnons plus loin les principaux caractères.

Les eaux-mères acétoniques, distillées, ont laissé un résidu pâteux qui a été repris à froid par l'éther de pétrole léger. Ce dissolvant entraîne les carbures et dissout beaucoup moins facilement les alcools. Le résidu de ce traitement, redissous dans l'acétone, a fourni de nouveaux cristaux; en renouvelant de la sorte le traitement alterné par chacun de ces solvants, nous avons scindé les matières insaponifiables en produits cristallisés, A, et en produits liquides B.

A. *Partie cristallisée.*

Nous avons d'abord essayé sur les feuillets nacrés, essorés et lavés à l'acétone froide, diverses réactions colorées du cholestérol. Elles ont toutes été positives :

1° Réaction de Lieberman : cholestérol dissout dans l'anhydride acétique + une goutte SO^4H^2 — coloration violet rouge.

2° Réaction de Salkowski. Cholestérol dissout dans le chloroforme + 2 cc. SO^4H^2 — coloration rouge sang.

D'autre part, les caractères physiques et chimiques de ce produit sont en bonne concordance avec ceux du cholestérol :

Désignation	Produit obtenu	Cholestérol (d'après Lewkowitsch)
Point de fusion	143°	184°4-150°8
Pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$	— 35°50	— 36°
Indice d'iode (Hanus)	84,6	61 à 65
Indice d'acétyle	145,7	145,1
Point de fusion de l'acétate	114°	114°8

Nous pouvons donc conclure que le produit cristallisé retiré des matières insaponifiables est constitué par le cholestérol, mais en remarquant, toutefois, que son indice d'iode est nettement plus élevé que le chiffre théorique et que celui indiqué par la plupart des observateurs. Pour le purifier, nous l'avons d'abord fait recristalliser deux fois dans l'alcool sans parvenir à modifier ni son point de fusion ni son indice d'iode ; nous lui avons appliqué ensuite la méthode de la dissolution fractionnée dans un solvant où le cholestérol est peu soluble. Nous avons traité à chaud 40 grammes de ce produit, à cinq reprises différentes, par 200 cc. d'éther de

pétrole (Eb. de 40° à 60°) ; nous avons séparé les cristaux qui se sont déposés par refroidissement de chacune de cinq solutions et nous avons déterminé leur point de fusion et leur indice d'iode :

Fractions	Point de fusion	Indice d'iode (Hanus)
A............................	142°5	80,6
B............................	141°5	82,8
C............................	143-144°	83,1
D............................	143-144°	84,4
E............................	141°5-142°	89,5

Ces résultats établissent que nous avons affaire à deux alcools du même groupe différents entre eux par leur degré de non saturation ; l'un d'eux est très certainement le cholestérol ordinaire $C^{27}H^{46}O$ et l'autre un cholestérol plus fortement non saturé. Le cholestérol ordinaire possède une seule liaison éthylénique et son indice d'iode est de 65,8 ; un cholestérol possédant deux liaisons éthyléniques aurait un indice d'iode de 133,0 ; un mélange de ces deux produits contenant trois parties de cholestérol ordinaire et une partie de cholestérol à deux liaisons éthyléniques aurait un indice d'iode de 82,6, valeur très voisine de celle que nous avons trouvée.

Les traitements répétés à l'ébullition par une quantité d'éther de pétrole insuffisante pour dissoudre tout le produit nous ont permis d'amorcer une séparation de ces deux alcools. Leur séparation complète présentera certainement d'assez sérieuses difficultés ; nous ne les croyons pas insurmontables et nous comptons entreprendre l'étude de ce problème d'analyse immédiate avec la quantité d'huile de foie de pèlerin jeune dont nous disposons encore.

De nos premières recherches, il résulte :

1° Que l'huile de foie de jeune pèlerin contient la proportion la plus élevée de cholestérol que l'on ait jamais rencontrée dans aucune huile ou graisse animale (*) ;

2° Que ce cholestérol n'est pas une espèce chimique pure, mais un mélange de deux alcools du même groupe, l'un étant la cholestérol ordinaire, l'autre un cholestérol possédant un indice d'iode plus élevé. L'ensemble de ces deux composés représente 22,5 p. 100 du poids de l'huile, leur séparation a pu être amorcée.

B. *Partie liquide.*

Nous avons déjà indiqué (voir p. 501) comment nous avons réussi à séparer les matières insaponifiables en une partie solide et une

(*) La suintine ou cire de laine, très riche en cholestérols, ne fournissant pas de glycérine à la saponification, est classée dans le groupe des cires.

partie liquide par des traitements alternés à l'acétone et à l'éther de pétrole.

La partie liquide, énergiquement refroidie dans un mélange de glace et de sel, a été privée aussi complètement que possible des matières solides qu'elle contenait encore ; son poids correspondait à 18 p. 100 de l'huile primitive et à 44,4 p. 100 du poids de matières insaponifiables totales ; la détermination de ses principaux caractères physiques et chimiques a fourni les données suivantes :

Densité D_0^{15}	0,851
Indice de réfraction n_D^{21}	1,4871
Pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$	0°52′
Indice d'iode	375

Ce produit liquide, de faible densité et d'indice d'iode élevé, paraît constitué par du squalène contenant encore une petite quantité de cholestérol (environ 1,5 p. 100, calculé d'après le pouvoir rotatoire). Nous l'avons soumis à la distillation fractionnée sous pression réduite :

Poids de substance mise en œuvre : 80 grammes.

Fractions	Pression	Température	Poids	Densité à 19°	Indice de réfraction n_D 21°	Indice d'iode (Hanus)
			gr.			
1	3 mm.	135-230°	5,8	0,8057	1,4500	107,0
2	—	230-235	18,0	0,8629	1,4940	420,0
3	—	235-240	31,0	0,8615	1,4956	377,0
4	—	240-245	18,0	0,8685	1,4920 à 30°	355,0
Résidu pyrogéné et pertes.		»	7,2	»	»	»

Les propriétés de la fraction de tête doivent faire admettre qu'elle est composée par un mélange d'un carbure saturé, le pristane $C^{18}H^{38}$, découvert par Tsujimoto (4) dans l'huile de pèlerin adulte, avec une proportion relativement élevée (1/4 environ) de squalène.

La fraction 2 paraît être du squalène voisin de l'état de pureté. Les fractions 3 et 4 laissent déposer des cristaux blancs par refroidissement énergique (— 20°); elles sont souillées de cholestérols.

Avec une partie de la fraction 2, nous avons préparé l'hexabromhydrate de squalène que nous avons fractionné ensuite par une série d'épuisements avec de petites quantités d'acétone, à la température de 50°, suivant une technique que nous avons décrite en détail dans un précédent mémoire (3).

(4) *Ann. de chim.* (10), 1927, t. 7, p. 69 à 118.
(5) *Journ. of Ind. Eng. Chim.*, 1917, t. 9, p. 1098.

Préparation de l'hexabromhydrate de squalène brut

Dix grammes de carbure ont été versés goutte à goutte dans 60 cc. d'éther anhydre saturés de gaz HBr sec et refroidis dans l'eau glacée. On a fait passer dans le mélange un courant de gaz bromhydrique sec jusqu'à refus en maintenant le flacon dans la glace en fusion. On a essoré rapidement les cristaux blancs qui s'étaient formés en abondance et on les a lavés à plusieurs reprises avec de l'éther froid; ils ont été ensuite abandonnés à l'air pendant 24 heures. Le rendement a atteint 55 p. 100 de la quantité théorique.

Le bromhydrate brut traité par épuisements successifs avec l'acétone à la température de 50° a fourni une série de fractions dont le point de fusion va en augmentant. En définitive, nous avons isolé, tout comme dans l'étude que nous avons déjà publiée sur diverses huiles de foie de squales (3) : 1° des cristaux solubles à chaud dans l'acétone et fondant à 107-108°; 2° des cristaux très peu solubles dans ce dissolvant et fondant à 135°; des produits intermédiaires qu'il est possible de dédoubler en bromhydrate fondant à 107-108° et en bromhydrate fondant à 135°.

Sur chacun des deux produits extrêmes, nous avons opéré le dosage du brome par le procédé de Carius; les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau suivant, dans lequel les diverses fractions cristallisées sont désignées par les lettres A, B, C, D, E, F, G :

Fractions	Point de fusion	Dosage du brome		
		Poids de substance	Bromure d'argent obtenu	Brome p. 100
Produit brut	118-120°	0,1525	0,1891	52,77
A	107-108	0,1985	0,2450	52,38
B	107-108	»	»	»
C	112-116	»	»	»
D	112-116	»	»	»
E	125-130	»	»	»
F	125-130	»	»	»
G	135°	0,2015	0,2500	52,80

La teneur en brome des deux fractions A et G était sensiblement inférieure à celle des hexabromhydrates que nous avions obtenus en étudiant les carbures d'hydrogène des huiles de foie de pèlerins adultes; nous avons fait réagir à nouveau sur elles le gaz bromhydrique sec au sein de l'éther anhydre préalablement saturé de ce gaz à la température de 0°. Après ce traitement, le point de fusion du produit A s'est légèrement relevé et la tenenr en halogène s'est

accrue de 1 p. 100; le point de fusion du produit G a passé de 135° à 142-143°, mais sa teneur en halogène ne s'est pas modifiée.

Le tableau ci-dessous résume les résultats observés.

Fractions	Point de fusion	Poids de substance	Bromure d'argent pesé	Brome p. 100
A..............................	107-108°	0,1985	0,2450	52,53
A, rehalogénée brute...........	109-110	0,2099	0,2634	53,40
A, rehalogénée et recristallisée .	109-110	0,1468	0,1867	53,56
G..............................	135°	0,2015	0,2500	52,80
G, rehalogénée brute...........	142-143°	0,1843	0,2285	52,77
G, rehalogénée lavée à l'acétone.	142-143	0,2040	0,2519	52,55

Si l'on admettait que l'addition du gaz bromhydrique sur les liaisons éthyléniques des carbures d'hydrogène fortement non saturés de l'huile de foie de pèlerin est poussée jusqu'à son terme, il faudrait conclure des données ci-dessus qu'il existe dans cette huile deux carbures homologues, l'un de formule $C^{30}H^{50}$, donnant un bromhydrate $C^{30}H^{50}$, 6HBr, fondant à 109-110° et dont la teneur en brome correspond théoriquement à 53,44 0/0, l'autre de formule $C^{31}H^{52}$, fournissant un hexabromhydrate $C^{31}H^{52}$, 6HBr, fondant à 142-143°, et dont la teneur en brome doit correspondre à 52,60 0/0. Nous avons exposé en détail dans un mémoire précédent les raisons pour lesquelles nous estimons que cette conclusion doit être réservée, rien ne prouvant que la réaction d'addition du gaz bromhydrique sur ces carbures est poussée rigoureusement jusqu'à sa limite.

Au contraire, l'indice d'iode du carbure d'hydrogène contenu dans la fraction 2, dont nous sommes partis, est de 420. Cette détermination a été opérée avec du bromure d'iode, composé dont la capacité d'addition vis-à-vis des liaisons éthyléniques est certainement supérieure à celle du gaz bromhydrique; elle mérite au moins autant de créance que celle qui consiste à doser le brome dans les produits obtenus par addition du gaz bromhydrique, et conduit à adopter pour le squalène la formule $C^{27}H^{44}$ qui correspond à un indice d'iode théorique de 414.

Ce produit ne nous paraît pas être un composé unique, mais il est impossible de dire pour l'instant s'il représente un mélange d'isomères ou un mélange de carbures homologues de condensation très voisine.

En somme, l'étude des matières insaponifiables de l'huile de foie de pèlerin jeune montre qu'il existe probablement une parenté étroite entre le cholestérol et le squalène, la formule du cholestérol étant $C^{27}H^{46}O$; si celle du squalène est bien $C^{27}H^{44}$, il suffirait d'une déshydratation avec ouverture du noyau pour passer de l'une à l'autre.

Les matières insaponifiables de l'huile de foie de jeune pèlerin représentent 40,5 0/0 en poids de cette huile; elles sont constituées par 18 0/0 de squalène mélangé avec une petite quantité de pristane et 22,5 0/0 de cholestérol mélangée avec un autre alcool du même groupe, mais plus fortement non saturé qu'elle.

ÉTUDE DES ACIDES GRAS

Nous avons indiqué que l'huile de foie de jeune pèlerin contient 58,5 0/0 de son poids d'acides gras. Ces acides ont une consistance pâteuse à 15° et sont complètement liquides à 25-26°. Ils possèdent une odeur marquée d'huile de poisson; la détermination de leurs principaux caractères physiques et chimiques a fourni les résultats suivants :

Indice de réfraction	1,4616
Indice d'iode (Hanus)	111,1
Indice de saponification	192,6
Poids moléculaire moyen	290,7
Point de fusion	25-26°

L'analyse immédiate de ce mélange d'acides gras a été opérée comme il suit :

1° *Séparation des acides fortement non saturés.*

On a appliqué aux acides totaux la méthode de Tsujimoto, modifiée par Toyama (5). Elle repose sur la solubilité des savons sodiques d'acides fortement non saturés dans l'acétone contenant 10 0/0 de son volume d'eau. Les acides dissous dans l'acétone pure (solution à 1/20) sont saturés par une solution concentrée de soude caustique; lorsque la réaction du mélange est devenue très légèrement alcaline, on ajoute la quantité d'eau distillée nécessaire pour compléter 1/10 du volume d'acétone employée. Après refroidissement dans l'eau glacée on sépare par essorage les savons cristallisés et l'on extrait les acides gras de ceux qui sont restés dissous. Nous avons constaté qu'il existe dans le mélange soumis à cette méthode 15 0/0 d'un acide gras dont le sel de sodium est soluble dans l'acétone et dont les propriétés correspondent à celles de l'acide arachidonique $C^{20}H^{32}O^{2}$.

	Trouvé	Calculé pour $C^{20}H^{32}O^{2}$
Indice d'iode	331	334
Indice de saturation	184,7	184,2
Poids moléculaire moyen	308,1	304,0

L'existence de l'acide arachidonique a été signalée pour la première fois par le chimiste norvégien Henrik Bull (6), qui constata sa présence dans l'huile de hareng; Hartley l'a extrait de la lécithine du foie de l'homme (7) et Toyama l'a rencontré dans l'huile de foie d'un squale, le Squalus Wikiyae, Tanaka (8).

(5) *Chemische Umschaa*, 1925, t. **32**, p. 204.
(6) *Chem. Zeit.*, 1899, t. **23**, p. 996.
(7) *Journ. of physiol.*, 1909, t. **38**, p. 353.
(8) *Chemische Umschau*, 1928, t. **35**, p. 35.

Acides saturés et faiblement non saturés. — L'application de la méthode précédente a laissé 85 0/0 de savons de sodium insolubles dans l'acétone à 10 0/0 d'eau. Ces savons ont été dissous dans l'eau distillée et transformés en sels de plomb par double décomposition avec une solution d'acétate neutre de plomb. Les savons de plomb traités par l'éther (méthode classique de Gousserow-Warentrapp) ont fourni une partie soluble et une partie insoluble.

Nous avons reconnu que la partie insoluble est constituée par du myristate de plomb souillé par une petite quantité de savon de plomb d'un acide non saturé possédant un poids moléculaire plus élevé. L'acide myristique brut que nous avons obtenu avait, après une cristallisation dans l'alcool, les propriétés suivantes :

	Trouvé	Acide myristique
Indice de saturation................	240,5	246,0
Indice d'iode.......................	12,2	0
Poids moléculaire moyen...........	237,0	228
Point de fusion.....................	53-54°	53,8-54°

Après deux nouvelles cristallisations, le point de fusion s'est à peine modifié et l'indice d'iode est tombé à 4,5. Le produit mélangé avec de l'acide myristique retiré de la graisse de Myristica Bicuhyba n'en a pas modifié le point de fusion.

En fait d'acides saturés, il existe donc dans l'huile de foie de pèlerin jeune de l'acide myristique et seulement de l'acide myristique. La proportion obtenue correspond très sensiblement à 20 0/0 des acides gras totaux.

Sels de plomb solubles dans l'éther. — Les acides gras dont les sels de plomb sont solubles dans l'éther ont été régénérés et transformés en éthers éthyliques. Ceux-ci ont été soumis à la distillation fractionnée sous une pression de 4 mm. Nous avons obtenu les résultats suivants :

Poids de substance distillée : 60 grammes.

Fractions	Température	Poids	Indice d'iode (Hanus)	Indice de saponification
		gr		
1..............................	180-200°	6,0	61,2	171,6
2..............................	200-210	9,7	79,3	163,0
3..............................	210-215	22,6	97,5	160,0
4..............................	215-220	19,6	98,5	153,0 (1)
5..............................	220-225	6,0	106,5	»
Résidu pyrogéné................	»	3,5	»	»

(1) Contient du cholestérol.

Acide cétoléique $C^{22}H^{42}O^2$.

Chacune de ces fractions saponifiées a donné des acides gras qui ont été transformés en sels de lithium en les saturant par la lithine caustique au sein de l'alcool à 60°.

On est arrivé par ce procédé à séparer des savons de lithium peu solubles qui ont fourni par décomposition avec un acide minéral un acide gras solide, fondant à 32-33° après cristallisation dans l'éther de pétrole. Cet acide constitue la partie principale du mélange d'acides gras étudiés, soit 50 à 55 0/0. Ses propriétés physiques et chimiques coïncident avec celles de l'acide érucique $C^{22}H^{42}O^2$.

	Trouvé	Acide érucique
Point de fusion	32-33°	33-34°
Indice d'iode Hanus	77,6	75,1
Indice de saponification	166,7	165,6
Poids moléculaire moyen	335,9	338,0

En fait, il ne s'agit pas de l'acide érucique ordinaire (acide des huiles de crucifères), mais d'un acide isoérucique spécial aux huiles d'animaux marins. Il fut découvert par Bull en 1889 dans l'huile de foie de morue (9) et longtemps confondu avec l'acide érucique ordinaire. Toyama (10) a reconnu en 1924 qu'il est probablement différent parce que le point de fusion du mélange de ces deux composés est nettement plus bas que celui de chacun d'eux pris isolément ; c'est donc un acide isoérucique. Récemment, Toyama (11) l'a retrouvé dans l'huile d'une baleine des mers du Japon et lui a donné le nom d'acide cétoléique; peu de temps après il en a déterminé la constitution.

Acide fortement non saturé $C^{18}H^{28}O^2$.
(Acide thérapeutique.)

Les eaux-mères alcooliques des savons de lithium contenaient un savon soluble qui nous a fourni un acide gras liquide dont les caractères chimiques nous ont amenés à penser qu'il devait s'agir d'un acide fortement non saturé de condensation C^{18} mélangé avec une certaine proportion d'acide cétoléique. Nous avons obtenu en effet les données suivantes :

Indice d'iode	249,8
Indice de saponification	197,9
Poids moléculaire moyen	292,0

(9) *Chem. Zeit.*, 1899, t. 996.
(10) *Chemische Umschau*, 1924, t. **31**, p. 239.
(11) *Chemische Umschau*, 1926, t. **33**, p. 291 et 1928, t. **35**, p. 20.

C'est surtout des fractions de tête des éthers éthyliques dont la distillation a été ci-dessus décrite (page 507) que nous avons retiré cet acide; il est assez peu abondant et ne représente pas plus de 10 0/0 des acides gras totaux.

Pour nous donner une preuve certaine de son existence nous avons transformé en dérivés bromés le mélange d'acides dans lequel nous avons admis son existence. Nous avons ainsi obtenu un bromure cristallisé, insoluble dans l'éther de pétrole, dans l'éther ordinaire et dans le benzène, même à l'ébullition. Ce bromure est décomposé avec noircissement par la chaleur, mais il n'entre pas en fusion. Le dosage du brome effectué par la méthode de Carius nous a donné :

Substance	AgBr pesé	Br. p. 100
0,835	0,678	68,55 p. 100

Un bromure de formule $C^{18}H^{28}O^{2}Br^{8}$ devrait contenir 69,82 0/0 de brome.

Cette nouvelle donnée confirme l'existence de l'acide $C^{18}H^{28}O^{2}$ dans l'huile de foie de pèlerin jeune. Cet acide n'a plus de nom pour l'instant. Il s'est appelé pendant un certain temps acide clupanodonique (11), mais depuis que Tsujimoto a reconnu que l'acide auquel il avait donné ce nom en 1906 a pour formule $C^{22}H^{34}O^{2}$ et non $C^{18}H^{28}O^{2}$, le composé $C^{18}H^{28}O^{2}$ reste sans appellation. L'un de nous (13) a proposé de lui conserver le nom d'acide thérapeutique que le chimiste norvégien Heyerdahl (14) lui donna en 1895 tout en se méprenant sur sa formule, qu'il crut être $C^{17}H^{26}O^{2}$; c'est donc ainsi que nous le désignerons à l'avenir.

En résumé, le mélange d'acides gras retiré de l'huile de foie de jeune pèlerin possède approximativement la composition suivante :

Acide myristique	$C^{14}H^{28}O^{2}$	20 p. 100
Acide thérapique	$C^{18}H^{28}O^{2}$	10 —
Acide arachidonique...........	$C^{20}H^{32}O^{2}$	15 —
Acide cétoléique...............	$C^{22}H^{42}O^{2}$	55 —

Il existe 58,5 0/0 de ce mélange d'acides dans l'huile étudiée; une partie seulement, soit environ 32 0/0, s'y trouve à l'état de glycérides; le reste est combiné sous forme d'esters de cholestérols; ces dernières conclusions reposent à la fois sur la quantité de glycérine contenue dans les résidus de saponification et sur le fait que, l'indice d'acétyle de l'huile étant nul, il ne saurait y exister d'alcools à l'état libre.

(12) *Journ. of College of Engin. Tokio*, 1906, vol. 4, n° 21 et 1908, n° 5, D'après Lewkowitsch, 6ᵉ éd., vol. 2, p. 215.

(13) *Bull. Soc. chim.* (4ᵉ), t. 33, p. 481.

(14) *New. chem. researches on cod liver oil*, Londres et Christiana, 1895, p. 88 à 99.

Conclusions

L'étude dont les résultats sont consignés dans le présent mémoire nous a permis de mettre en évidence divers faits nouveaux et intéressants :

1° La composition des acides gras mélangés de l'huile étudiée comporte 25 0/0 environ d'acides gras fortement non saturés; les acides de ce groupe paraissent être des termes de passage des acides gras ordinaires ou faiblement non saturés vers les alcools cholestériques; on les rencontre toujours dans les graisses retirées du foie et si physiologistes et chimistes n'ont pu encore établir par quel processus la matière vivante transforme les acides gras en cholestérols, il semble bien cependant que les acides fortement non saturés soient le premier terme de cette élaboration;

2° Le taux élevé des cholestérols contenus dans l'huile de foie de jeune pèlerin et la présence parmi eux d'une proportion appréciable d'un alcool de ce groupe possédant plusieurs liaisons éthyléniques est également un fait digne de retenir l'attention. On sait en effet que les cholestérols fortement non saturés, bien que très mal connus encore, sont considérés comme des substances chimiques très voisines, sinon identiques, avec les vitamines liposolubles vitamine A ou de croissance, vitamine D ou antirachitique), qu'on désigne parfois sous le nom de vitastérols ou biostérols;

3° On considère, d'autre part, que le squalène est étroitement apparenté avec les cholestérols; l'étude de l'huile de foie de jeune pèlerin apporte un solide argument en faveur de cette hypothèse. On y trouve en effet :

Acides gras fortement non saturés	25 p. 100
Cholestérols	22,5 —
Squalène (15)	18

L'étude comparée de l'huile de foie de pèlerin jeune et de l'huile de foie de pèlerin adulte montre nettement que la transformation : acides gras → cholestérols → squalène se poursuit au cours de la croissance de l'animal. Nous avons trouvé en effet :

	Pèlerin jeune	Pèlerin adulte
Acides gras	52 p. 100	17 p. 100
Cholestérols	22,5 —	2 —
Squalène	18 —	48 —

La formule adoptée pour le squalène repose encore, croyons-nous, sur des données insuffisantes; à maintes reprises nous avons obtenu pour l'indice d'iode de ce carbure des valeurs allant de 410 à 420 qui laissent supposer que sa formule est moins condensée qu'on ne l'a cru jusqu'ici. Si l'on arrive à établir d'une manière certaine

(15) Nous faisons abstraction dans nos conclusions de la petite quantité de pristane $C^{18}H^{38}$ qui accompagne le squalène.

qu'elle est $C^{27}H^{4}$, une parenté chimique étroite apparaîtrait entre ce composé et le cholestérol, parenté que laisse prévoir une parenté physiologique certaine;

4° Enfin, la présence d'une quantité importante de carbures d'hydrogène mélangés à des alcools possédant un pouvoir rotatoire élevé dans une huile de foie de poisson apporte un argument expérimental nouveau et de valeur à l'hypothèse de l'origine animale marine des pétroles. On sait que les pétroles contiennent des composés optiquement actifs et les partisans de la théorie d'Engler-Hoefer estiment qu'ils ont le cholestérol pour origine. Cette manière de voir restait discutée; elle se trouve fortement corroborée par l'existence d'huiles de foie de poissons telles que l'huile de foie de jeune pèlerin, dont l'étude nous a permis d'établir que le passage des acides gras aux carbures d'hydrogène est réalisé à la température ordinaire par un processus physiologique encore mal connu, mais au cours duquel les cholestérols jouent le rôle de composé intermédiaire. Les chimistes n'ont réussi à réaliser une transformation analogue qu'en employant des moyens violents, basés sur l'emploi de températures élevées.

(Paris, Hospice de la Salpêtrière,
Laboratoire du Pharmacien-chef, 1927-1928.)

N° 60. — Contribution à l'étude des huiles d'animaux marins. — Recherches sur l'huile de centrophore granuleux (centrophorus granulosus, Müller et Henlé). Etude comparée des matières insaponifiables retirées de l'œuf, du foie du fœtus et du foie des animaux adultes; par MM. Émile ANDRÉ et Henri CANAL.

(16.4.1929.)

I. — Préparation des matériaux d'étude.

Pendant le mois d'avril 1927, l'un de nous fit un court séjour à Alger à l'occasion du 10e Congrès des pêches et industries maritimes qui s'est tenu dans cette ville. Accueilli avec la plus grande affabilité au Laboratoire de zoologie marine de la Faculté des Sciences par M. le professeur L. Boutan et par son assistant M. Dieuzeide, il lui fut possible de préparer sur les lieux mêmes une série d'échantillons d'huile de foie de centrophores granuleux d'âge et de sexes différents.

Huile de foie de centrophores adultes.

Un matin, M. Boutan fit acheter spécialement tous les centrophores adultes qui se trouvèrent sur le marché au poisson d'Alger. La taille, le poids, le sexe, l'état d'activité ou de repos des glandes sexuelles de chaque animal furent soigneusement notés, le rapport du poids de la glande hépatique à celui du poids de l'animal dont elle provenait fut déterminé; enfin, après enlèvement de sa vési-

cule biliaire, chacun des foies, coupé en menus fragments, fut chauffé au bain-marie d'eau bouillante. L'huile qui vint surnager les résidus de tissu hépatique fut prélevée et filtrée.

La proportion d'huile obtenue fut toujours très élevée; elle a atteint dans certains cas 89 0/0 et ne s'est jamais abaissée au-dessous de 78 à 79 0/0. Comme on peut en juger par les chiffres qui figurent sur le tableau I, les deux lobes allongés qui constituent le foie d'un centrophore adulte représentent deux outres pleines d'huile.

L'un de nous avait déjà remarqué chez d'autres sélaciens (1) que

TABLEAU I.

Huiles de foie de centrophorus granulosus Müller et Henlé.

Préparations faites à la station zoologique maritime d'Alger le 25 avril 1927.

Nos	Sexe	Etat des glandes sexuelles (1)	Taille	Poids total	Poids du foie	Rapport Foie / poids total	Huile obtenu	Rendement du foie en huile 0/0
			ctm.	gr.	gr.		gr.	
1	♀	0	88	3.600	900	0,25	715	(3) 79,4
2	♂	+	81	2.350	660	0,28	579	87,5
3	♀	+ 420 gr. œufs	100	6.475	1,525	0,24	1,340	89,0
4	♂	+	81	3.400	830	0,24	725	87,3
5	♂	+	85	3.500	850	0,26	725	85,3
6	♀	0	90	3.700	950	0,20	750	(3) 78,9
7	♂	+	80	3.250	835	0,257	(2) »	»
8	♀	0	90	3.800	885	0,233	»	»
9	♀	+ (ω)	100	5.200	1,320	0,254	»	»
10	♀	+ (ω)	101	5.700	1,640	0,287	»	»
11	♀	0 (immature)	73	2.500	520	(3) 0,208	410	(3) 78,8
12	♂	+	80	3.700	850	0,224	»	»

(1) Le signe + indique que les glandes sexuelles étaient à l'état d'activité fonctionnelle; le signe 0 indique qu'elles étaient à l'état de repos; le signe ω que l'on a retiré des œufs du corps de l'animal.

(2) Les foies des femelles 8, 9, 10, ont été cuits ensemble, de même que les foies des mâles 7 et 12.

(3) On remarquera : 1° l'abaissement marqué du rapport $\frac{\text{foie}}{\text{poids total}}$ chez l'animal immature. 2° l'abaissement du rendement en huile du foie des animaux à l'état de repos sexuel. (Voir à ce sujet E. André « Relations entre le développement du foie et celui des glandes sexuelles chez quelques poissons cartilagineux », *C. R.*, t. 184, p. 901, 1927.

(1) E. ANDRÉ, *C. R.*, t. 184, p. 901, 1927.

le foie des femelles en gestation d'œufs est plus développé et plus riche en huile que celui des femelles dont les glandes sexuelles sont immatures ou à l'état de repos. Nous avons fait la même constatation chez le centrophore granuleux. D'une femelle de petite taille, encore immature, nous avons retiré un foie dont le poids représentait 1/5e du poids total de la bête et qui a fourni 78,8 0/0 de son poids d'huile; au contraire, le foie d'une grosse femelle en gestation d'œufs représentait le quart du poids total et a fourni un rendement en huile de 89 0/0.

Nous n'avons pas constaté, comme nous l'avions fait dans d'autres cas (1), que le foie des mâles fût proportionnellement moins développé et moins riche en huile que celui des femelles. Tous les centrophores granuleux mâles que nous avons autopsiés avaient leurs glandes sexuelles en activité sécrétrice, le poids de leur foie représentait de 22 à 28 0/0 du poids de l'animal et les rendements en huile ont oscillé entre 85,5 et 87,5 0/0 du poids de la glande. Il y a lieu de noter cependant que les mâles sont le plus souvent inférieurs aux femelles par le poids et la taille.

Quel rôle physiologique peut bien remplir chez ces curieux animaux l'énorme quantité d'huile, de composition si particulière, accumulée dans leur glande hépathique. Nous ne pouvons formuler sur ce sujet que des hypothèses et les difficultés que présente l'étude physiologique de semblables organismes laissent prévoir que nous n'arriverons pas de longtemps à en éclaircir le mystère. Les observations de divers naturalistes français et étrangers, et tout particulièrement celles de M. le professeur Boutan (2), nous ont cependant appris que ce petit squale vit dans la zone méso-abyssale par des fonds variant de 700 à 1.000 mètres, mais qu'il peut parfois remonter jusqu'à 150 mètres de la surface. Il se nourrit de poissons et aussi de céphalopodes.

Huile de foie de fœtus de centrophore granuleux.

Le 7 mai 1927, peu de temps après la préparation des huiles de foies de centrophores adultes, un bateau du laboratoire de la Facultés des sciences d'Alger captura, dans une pêche de nuit, vingt-et-un centrophores granuleux. Parmi ceux-ci se trouvait une femelle qui portait un fœtus de 40 centimètres de long dont la vésicule ombilicale n'était pas encore entièrement résorbée. Le sexe de ce fœtus ne put être déterminé; le foie en fut extrait et cuit au bain-marie d'eau bouillante; on en retira un échantillon d'huile qui nous fut aimablement expédié par M. Dieuzeide, assistant de M. le professeur Boutan.

On trouvera ci-dessous les renseignements qui nous ont été fournis sur ce petit squale. La quantité d'huile obtenue, naturelle-

(2) « Etude sur le centrophore granuleux de la zone méso-abyssale des côtes algériennes », *Bulletin de la Station d'aquiculture et de pêche de Castiglione*, 1er fascicule, 1926, pages 1 à 144.

ment fort petite, pesait en tout 42 grammes ; elle était très limpide et rigoureusement incolore.

TABLEAU II.

Préparation de l'huile de foie d'un fœtus de centrophorus granulosus Müller et Henlé.

Mère pêchée le 7 mai 1927 par le travers de Jean-Bart (Alger), au palancre, par un fond de 150 mètres. Le sexe du petit squale n'a pu être déterminé. Vésicule ombilicale incomplètement résorbée.

Longueur	Poids total	Poids du foie	Rapport foie / poids total	Huile obtenue	Rendement en huile
40 centim.	440 gr.	75 gr.	0,17	22 gr.	56 0/0

Huile d'œufs de centrophore granuleux.

Les centrophores granuleux femelles qui figurent dans le tableau I sous les numéros 3, 10 et 11 contenaient des œufs dans un état de développement plus ou moins avancé. Le plus grand nombre avaient à peu près le volume d'un gros jaune d'œuf de poule. Ils ressemblaient à un œuf d'oiseau, à cette différence près qu'ils n'avaient ni blanc ni coquille. Leur couleur était d'un jaune très pâle ; en perçant leur mince membrane on en a fait échapper le contenu vitellin qui se présente sous la forme d'une crême épaisse jaune paille se coagulant à la chaleur du bain-marie. La matière coagulée fut placée dans des bocaux contenant une petite quantité d'alcool et expédiée à Paris. Dès l'arrivée au laboratoire, nous avons chassé l'alcool par chauffage au bain-marie; la matière restante a été finement broyée avec un mélange à parties égales de sulfate de soude anhydre et de sable sec lavé à l'acide chlorhydrique. Par épuisement à l'éther de pétrole, les œufs ainsi séchés et divisés, ont fourni une huile brune, possédant une faible odeur de poisson ; le rendement a été de 29,60 0/0.

II. — Les matières insaponifiables des huiles de centrophore granuleux.

MATIÈRES INSAPONIFIABLES DE L'HUILE D'ŒUFS

Nous avons d'abord déterminé les principaux caractères physiques et chimiques de l'huile d'œufs que nous avions préparée. Les résultats de ces déterminations figurent dans le tableau ci-dessous :

Densité à + 15° C	0,9060
Indice de réfraction n_D^{20}	1,4880
Pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$	huile trop colorée
Indice d'iode (Hanus)	293,8
Indice de saponification	79,1
Indice d'acétyle (E. André)	16,5

Cette huile a été ensuite scindée en trois fragments par action d'une solution hydroalcoolique de sonde : matières insaponifiables, acides gras, glycérine.

Le produit de la saponification a été versé dans un grand volume d'eau et agité mécaniquement à plusieurs reprises avec de l'éther pour en extraire les matières insaponifiables; la solution savonneuse a été traitée par un acide minéral pour mettre les acides gras en liberté, la glycérine est restée dans les eaux résiduaires où elle a été titrée par la méthode à l'acétine.

Nous avons obtenu :

Acides gras	45,5 0/0
Matières insaponifiables	55,1
Glycérine	3,9

Nous n'avons examiné que très sommairement les acides gras dont nous comptons reprendre l'étude plus tard. Leur indice d'iode (Hanus) était de 187,2 et leur indice de saturation de 167,8. Ces simples données suffisent à montrer que le mélange envisagé doit contenir une proportion assez élevée d'acides fortement non saturés et de haut poids moléculaire (acides du groupe clupanodonique).

Matières insaponifiables brutes.

Elles sont de consistance pâteuse et légèrement oolorées en jaune. Leur indice d'iode (Hanus), qui est de 372, laisse déjà prévoir qu'elles contiennent une très forte proportion de squalène. Pour en séparer les matières solides qui leur donnent une consistance pâteuse, nous les avons dissoutes dans l'acétone; cette solution a été énergiquement refroidie dans un mélange de glace et de sel; il s'est déposé des cristaux blancs que l'on a séparés par décantation et essorage. La distillation des eaux-mères a fourni nn résidu liquide très fluide que l'on a agité à plusieurs reprises avec la moitié de son volume d'alcool à 95° pour débarrasser le plus possible les carbures d'hydrogène des petites quantités d'alcools supérieurs, cholestériques ou autres, qu'ils peuvent encore retenir. En définitive, nous avons séparé les matières insaponifiables totales en : substances solides 8,5 à 9 0/0 et substances liquides 91 0/0. En rapportant ces quantités à l'huile primitivement mise en œuvre on obtient :

Substances insaponifiables solides (alcools)	4,7 0/0
Substances insaponifiables liquides (carbures)	50,4

(3) *Annales des Combustibles liquides*, 1928, t. 3, p. 833.

Etudes des substances solides.

On les a fait recristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool à 95° qui les dissout à l'ébullition et les laisse presque entièrement déposer par refroidissement. Elles se présentent en beaux feuillets nacrés possédant les propriétés du cholestérol (réactions colorées, point de fusion). Après éthérification par l'anhydride acétique, nous avons obtenu un éther acétique qui possédait les propriétés suivantes, en regard desquelles nous faisons figurer les propriétés correspondantes de l'acétate de cholestéryle :

	Acétate obtenu	Acétate de cholestéryle
Point de fusion..............	114°	114°
Indice de saponification	132,7	130,8
Indice d'iode (Hanus)........	66,8	59,3

On remarquera que l'indice d'iode de l'acétate que nous avons préparé dépasse de 7 à 8 points celui de l'acétate de cholestéryle. Il faut en conclure que le cholestérol retiré de l'huile d'œufs de centrophore granuleux est constitué par un mélange de deux alcools du groupe cholestérique et que l'un d'eux possède une liaison éthylénique de plus que le cholestérol ordinaire. Nous avons déjà fait une constatation semblable dans un précédent travail, en étudiant l'huile de foie d'un jeune pèlerin.

Etude des substances liquides.

Elles sont constituées par le mélange de carbures fortement non saturés (isomères ou homologues?) désigné sous le nom de squalène.

Une fois de plus nous avons reconnu qu'il n'est pas possible de pousser jusqu'à sa limite extrême la réaction d'addition de l'acide bromhydrique gazeux sur le squalène. La quantité de brome trouvée dans les bromhydrates cristallisés obtenus, est toujours inférieure à ce qu'elle devrait être d'après l'indice d'iode de la substance mise à réagir.

Nous avons soumis 23 grammes de ces substances insaponifiables liquides à la distillation fractionnée sous 3 millimètres. Les résultats de cette opération figurent dans le tableau suivant :

Fractions	Température	Poids	d_0^{15}	n_D^{20}	Indice d'iode (Hanus)
1	230-235°	gr 3,0	0,8551	1,4957	425
2	235-240°	19,0	0,8611	1,4941	430
Résidu et pertes.	»	0,7	»	»	»

Transformation en bromhydrate de la fraction principale.

Dix grammes de la fraction 2 ont été versés goutte à goutte dans trois fois leur volume d'éther préalablement saturé de gaz HBr à 0°. On a fait ensuite passer le gaz HBr à refus en maintenant le mélange dans un bain d'eau glacée et l'on a obtenu finalement 15 grammes de bromhydrates cristallisés bruts, soit un rendement de 68,8 0/0.

Ce produit brut a été fractionné par dissolution partielle dans de petites quantités d'acétone bouillante, d'après une technique déjà exposée en détails dans de précédents mémoires (4); on en a retiré : 1° un bromhydrate soluble dans l'acétone fondant à 106-107°; 2° un bromhydrate fort peu soluble dans ce solvant et fondant à 142-143°.

Le dosage du brome dans ces deux produits a donné des résultats très voisins et correspondant à une teneur en halogène qui devrait faire attribuer au composé dont ils dérivent la formule $C^{30}H^{50}$, tandis que son indice d'iode (430) correspondrait à la formule $C^{27}H^{44}$ et même $C^{26}H^{42}$. Nous avons déjà fait la même constatation à plusieurs reprises et nous en avons conclu que la fixation du gaz HBr sur le squalène est une réaction incomplète.

En résumé, l'œuf de centrophore granuleux nous a fourni 29,6 0/0 d'une huile brune dont nous avons retiré : 1° 43,5 0/0 d'acide gras d'indices d'iode élevé et de haut poids moléculaire; 2° 4,7 0/0 d'un mélange d'au moins deux alcools du groupe du cholestérol, dont un possède deux liaisons éthyléniques; 3° 50.4 0/0 d'un mélange de carbures d'hydrogène fortement non saturés désignés sous le nom de squalène; 4° enfin 3,9 0/0 de glycérine.

MATIÈRES INSAPONIFIABLES DE L'HUILE DE FOIE DE FŒTUS DE CENTROPHORE GRANULEUX

L'échantillon de l'huile de foie de fœtus dont nous disposions pesait 42 grammes; nous en avons prélevé 10 grammes pour les conserver dans notre collection et nous avons dû nous contenter de 32 grammes seulement pour étudier de notre mieux ce produit rare.

Les déterminations physiques et chimiques que nous avons faites sur cette huile ont donné les résultats suivants :

Densité à + 15°	0,8857
Indice de réfraction n_D^{16}	1,4896
Pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$..............	— 2°,12
Indice de saponification	66,5
Indice d'iode (Hanus).............	298,1
Indice d'acétyle (E. André)........	28,8

(4) *Annales de chimie* (10), 1927, t. 7, p. 111, et *Annales des combustibles liquides*, 1928, t. 1, p. 755.

La saponification nous a permis de la séparer en :

Acide gras	32,0 0/0
Matières insaponifiables	66,0 »
Glycérine	2,35 »

Les acides gras n'ont été que sommairement examinés, leur indice d'iode était de 178,8 et leur indice de saturation de 189,5. L'indice d'iode est plus faible que celui des acides gras de l'huile d'œuf, tandis que l'indice de saturation plus élevé correspond à un poids moléculaire moyen beaucoup plus bas.

Matières insaponifiables. — Elles sont liquides à la température ordinaire; nous les avons agitées à 7 ou 8 reprises avec la moitié de leur volume d'alcool et nous avons réussi à en tirer 5,7 0/0 de leur poids de matières solides qui ont fourni, après plusieurs cristallisations, des lamelles nacrées possédant tous les caractères du cholestérol. Esthériflées par l'anhydrique acétique, elles se sont transformées en un acétate qui possédait les propriétés suivantes :

	Acétate obtenue	Acétate de cholestéryle
Point de fusion...............	114°	114°
Indice de saponification	132,7	130,8
Indice d'iode (Hanus).........	59,3	59,3

On remarquera que l'indice d'iode est, cette fois, en excellente concordance avec celui de l'acétate de cholestéryle, aussi doit-on vraisemblablement conclure à l'absence d'un cholestérol plus fortement non saturé que le cholestérol ordinaire.

Il convient de signaler aussi que l'indice d'acétyle relativement élevé de l'huile de foie de fœtus de centrophore granuleux ne peut être dû uniquement à la présence de la petite quantité de cholestérol que nous en avons retirée ; on doit l'attribuer, pour une part, à d'autres alcools restés dans les eaux-mères dont le cholestérol s'est séparé. Sans doute s'agit-il des glycols batylique et sélachylique précédemmeni trouvés dans diverses huiles de squales par Toyama (5). Malheureusement la matière première nous manquait pour pousser plus avant nos recherches.

Carbures d'hydrogène. — La partie des matières insaponiflables restée insoluble dans l'alcool a été soumise à la distillation fractionnée sous basse pression. L'opération a porté sur 9gr,50 et a fourni les résultats suivants :

Fractions	Température	Poids	Indice d'iode (Hanus)
1....................	225-230°	gr 1,0	411,0
2....................	230-235°	6,5	412,5
Résidu pyrogéné.....	»	1,8	»

(5) *Chemische Umschau der Fette, Oele, u-s.w* 29, 1922, p. 27, 35 et 47.

L'huile de foie de fœtus de centrephore granuleux contient donc une forte proportion de squalène (60 à 62 0/0). Nous n'avons pas jugé utile de faire réagir le gaz bromhydrique sur les quelques grammes représentant la fraction principale des carbures distillés, nous réservant de le faire si nous venons à recevoir un échantillon plus copieux de cette huile.

En somme, l'huile d'œuf de centrophore granuleux, résorbée pendant le développement du fœtus, vient s'accumuler dans le foie de ce dernier, mais elle subit pendant ce passage d'assez importantes modifications, se traduisant : 1° par une diminution des acides gras ; 2° par une diminution des alcools cholestériques ; 3° par une augmentation des carbures d'hydrogène.

Nous reviendrons sur les conclusions qu'il convient de tirer de cette transformation.

HUILE DE FOIE DE CENTROPHORES GRANULEUX ADULTES ET JEUNES.

Nous avons fait sur les divers échantillons d'huile que nous avions préparés au laboratoire de la station zoologique de la jetée nord d'Alger un certain nombre de déterminations physiques et chimiques, dont les résultats sont consignés ci-dessous :

TABLEAU III.

Principales propriétés physiques et chimiques de diverses huiles de foie de centrophores granuleux adultes et jeunes.

N°s et sexes des squales	Densité à + 15° C	Indice de réfraction n_D^{20}	Pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$	Indice de saponification	Indice d'iode (Hanus)	Indice d'acétyle (E. André)	Acides gras 0/0	Matières insaponifiables 0/0	Indice d'iode des matières insaponifiables
1 ♀	0,8617	1,4938	—0°23′	13,7	402,3	8,1	8,0	91	418,0
2 ♂	0,8612	1,4944	—0°13′	7,7	412,0	7,9	5,0	93,6	428,0
3 ♀	0,8576	1,4932	—0°19′	14,0	404,5	8,2	8,7	91,0	422,5
4 ♂	0,8636	1,4938	—0°20′	11,9	405,8	8,0	8,1	90,0	430,0
5 ♂	0,8618	1,4932	—0°17′	11,5	403,1	7,9	3,0	90,0	406,0
6 ♀	0,8623	1,4932	—0°15′	16,5	395,5	7,5	9,0	90,0	415,5
7, 12 ♂..	0,8616	1,4931	—0°18′	10,3	395,5	8,2	7,8	92,0	406,3
8, 9, 10 ♀.	0,8623	1,4925	—0°25′	12,3	397,1	11,0	9,2	89,1	412,0
11 ♀ (1)..	0,8653	1,4914	—0°38′	32,0	385,4	13,0	15,8	84,0	402,0

(1) Jeune femelle immature.

Le plus petit de ces squales était une femelle immature ; nous avons retiré de son foie une huile assez différente de celles qu'ont fournies les animaux adultes ; elle se classe nettement, par ses propriétés, comme intermédiaire entre elles et l'huile de foie de

fœtus. Cette particularité apparaîtra encore mieux si nous faisons figurer côte à côte les données analytiques que nous a fournies l'examen chimique des huiles d'œuf, de fœtus, de jeune femelle immature, de femelle adulte gravide et de mâle adulte; leur comparaison fournit d'utiles renseignements sur la genèse biologique probable des carbures d'hydrogène contenus dans les huiles.

TABLEAU IV.

Huiles	Densité à + 15°	Indice de réfraction n_D^{20}	Pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$	Indice de saponification	Indice d'iode (Hanus)	Indice d'acétyle (E. André)	Acides gras 0/0	Matières insaponifiables 0/0	Alcools solides (Cholestérols) 0/0
Œufs ...	0,9060	1,4880	trop colorée	79,1	293,8	16,5	43,5	55,1	4,68
Foie de fœtus...	0,8857	1,4896	—2°14′	66,5	298,5	28,8	32,0	66,0	3,8
Foie de ♀ jeune...	0,8653	1,4914	—0°38′	32,0	385,4	13,0	15,8	84,0	1,6
Foie de ♀ gravide.	0,8576	1,4932	—0°19′	14,0	404,5	8,7	8,7	91,0	1,0
Foie de ♂ adulte..	0,8618	1,4932	—0°17′	11,5	403,0	7,9	8,0	90,0	0,8

On voit que les carbures fortement non saturés désignés sous le nom de squalène existent dans l'huile d'œufs en proportion beaucoup plus faible que dans l'huile de foie du squale adulte; cette proportion s'accroît progressivement dans l'huile de foie de fœtus et dans l'huile de foie de l'animal encore jeune; elle atteint son maximum dans l'huile de foie du squale devenu apte à se reproduire. C'est aux dépens des acides gras fortement non saturés que les carbures d'hydrogène prennent naissance, comme le prouvent les chiffres réunis ci-dessous.

Acides gras des huiles de centrophore granuleux.

Désignation	Proportion 0/0 dans l'huile	Indice d'iode (Hanus)	Indice de saturation
Huile d'œufs	43,0	187,2	167,8
Huile de foie de fœtus	32,0	178,8	189,5
Huile de foie de jeune femelle immature...	15,8	121,0	184,6
Huile de foie de femelle adulte gravide....	8,7	125,0	182,0
Huile de foie de mâle adulte	8,0	130,0	182,4

En outre, le passage des acides gras aux carbures d'hydrogène ne paraît pas se faire directement, les alcools du groupe du cholestérol jouent à peu près sûrement le rôle d'intermédiaire dans cette transformation puisque leur proportion dans les huiles de centrophore granuleux va en décroissant au fur et à mesure que la quantité du squalène augmente et que celle des acides gras diminue. De 5 0/0 environ dans l'huile d'œuf, elle passe à 1 0/0 dans l'huile de foie de squale adulte. C'est bien alcools cholestériques, au pluriel, qu'il faut dire parce que l'indice d'iode de ces alcools dépasse largement, dans l'huile d'œuf, celui du cholestérol ordinaire.

La transformation qui se fait lentement et progressivement en passant par les termes, œuf, fœtus, animal jeune, animal adulte, se fait en sens inverse et d'un seul coup, chez la femelle gravide qui tire évidemment de son foie les graisses qui s'accumulent dans ses œufs ; le passage des acides gras fortement non saturés au squalène par l'intermédiaire des cholestérols apparaît donc comme un ensemble de réactions biologiques réversibles.

Disons enfin que la glycérine existe toujours dans les huiles de centrophores granuleux et que la proportion qui s'y trouve est en relation directe avec celle des acides gras ; elle est de 4 0/0 environ dans l'huile d'œufs et de 2,4 0/0 seulement dans l'huile de foie de fœtus. Nous n'avons pas opéré le dosage sur les autres huiles parce que les méthodes actuellement employées ne donnent, au-dessous d'une certaine teneur, qu'une approximation assez grossière ; en tout cas, la recherche qualitative nous a toujours donné des résultats nettement positifs.

CARBURES D'HYDROGÈNE FORTEMENT NON SATURÉS DES HUILES DE FOIE DE CENTROPHORES GRANULEUX ADULTES.

Nous avons déjà étudié ces substances dans un précédent mémoire (3) ; nous avons voulu cependant confirmer certains résultats déjà obtenus.

Nous avons soumis à la distillation fractionnée sous basse pression une certaine quantité des carbures retirés des huiles de foies de quelques animaux inscrits dans le tableau I, page
Ce sont :

Le numéro 3, femelle adulte gravide ;

Le numéro 11, femelle jeune immature ;

Le numéro 5, mâle adulte.

Les résultats de ces fractionnements ont été les suivants, la pression sous laquelle la distillation a été opérée étant de 3 millimètres.

(3) Voir note (3) page 522.

a) Carbures d'hydrogène de l'huile de foie de femelle gravide (nº 3, tableau I).

Fractions	Température	Poids	Indice d'iode (Hanus)
1	225-230°	10,0	418,0
2	230-240°	24,0	417,0
3	240-247°	48,0	421,0
Résidus et pertes	»	1,0	»

b) Carbures d'hydrogène de l'huile de foie de jeune femelle immature (nº 11, tableau I).

Fractions	Température	Poids	Indice d'iode (Hanus)
1	225-235°	5,0	419,0
2	230-240°	72,0	423,8
Résidus et pertes	»	1,0	»

c) Carbure d'hydrogène de l'huile de foie mâle adulte.

Fractions	Température	Poids	Indice d'iode (Hanus)
1	225-235°	5,5	401,0
2	235-245°	22,1	426,0
3	245-248°	57,0	427,0

Avec la fraction 3 provenant de cette dernière opération nous avons à nouveau préparé les bromhydrates de squalène. Dix grammes de carbures ont été versés goutte à goutte dans 60 grammes d'éther anhydre préalablement saturé de gaz bromhydrique sec à la température de 0°,

On a obtenu 18 grammes de bromhydrates cristallisés bruts, soit un rendement de 61 0/0.

Nous avons appliqué à ces bromhydrates la méthode de cristallisation fractionnée au moyen de l'acétone que nous avons déjà décrite à plusieurs reprises (3) et nous avons obtenu comme précédemment :

1° Un bromhydrate fondant à 106-107°, soluble dans l'acétone;

2° un bromhydrate fondant à 142-143° fort peu soluble dans ce dernier véhicule ; 3° une série de produits de fusion intermédiaire et dédoublables en ces deux composés.

Les dosages d'halogène par la méthode de Carius ont donné :

Fractions	Point de fusion	Poids de substance	Bromure d'argent pesé	Brome 0/0
Produit brut.........	115-120°	0,200	0,2468	52,52
1....................	106-107°	0,200	0,2500	53,41
2....................	»	»	»	»
3....................	»	»	»	»
4....................	»	»	»	»
5....................	142-143°	0,2018	0,2505	52,83

Ces résultats nous conduisent une fois de plus à adopter la formule $C^{30}H^{50}$ pour le composé fondant à 106-107° et $C^{31}H^{52}$ pour le composé fondant à 142-143°, mais ils restent, comme précédemment, en contradiction avec les données fournies pour la détermination de l'indice d'iode du carbure initial ; celles-ci devraient, en effet, faire admettre $C^{27}H^{44}$.

Nous avons déjà dit à plusieurs reprises (voir page 516) que nous tenons la réaction d'addition du gaz bromhydrique sur le squalène pour une réaction incomplète, il n'y a pas lieu d'y revenir.

Résumé et conclusions.

Nous avons étudié les huiles de centrophore granuleux provenant de l'œuf, du foie de fœtus, du foie d'un animal jeune et du foie de divers animaux adultes. Nous avons reconnu que les matières insaponifiables représentent une proportion de ces huiles qui s'élève progressivement de 50 0/0 dans l'huile d'œuf à 91 0/0 dans l'huile de foie des squales adultes. Elles sont en majeure partie constituées par des carbures d'hydrogène fortement non saturés ; leur étude montre qu'il faut chercher l'origine de ces carbures dans les glycérides des acides gras de la série clupanodonique (possédant 4 et 5 liaisons éthyléniques). Il semble que le passage de ces glycérides aux carbures ne se fait pas directement, et que les alcools du groupe du cholestérol servent de terme intermédiaire ; ceux-ci sont en effet, d'autant plus abondants que les glycérides non transformés en carbures sont en quantité plus grande. Ces conclusions concordent exactement avec celles que nous avions déjà émises dans un précédent mémoire sur l'étude comparée des huiles de foie de pèlerin jeune et de foie de pèlerin adulte (6).

La transformation : glycérides de la série clupanodonique → cholestérols → carbures d'hydrogène, qui se fait progressivement

(6) *Bull. Soc. Chim.* 4e s. t. **45**, p. 498.

en passant de l'œuf au fœtus, du fœtus à l'animal jeune et du jeune à l'adulte, apparaît comme un ensemble de réactions biologiques réversibles puisqu'elles se font en sens inverse, et d'un seul coup en passant du foie de la femelle adulte, gravide, à l'œuf.

(Paris, Hospice de la Salpêtrière,
Laboratoire du Pharmacien-chef, 1927-1928.)

N° 61. — Nouvelle synthèse de l'acide tropique ; par M. Marc CHAMBON.

(26.3.1929.)

L'acide tropique ou acide phényl-lactique primaire $\begin{array}{l} \quad\quad\; CH^2OH \\ \quad\quad\;\; | \\ C^6H^5-CH \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\; COOH \end{array}$ été l'objet de nombreuses synthèses. Son importance vient de ce qu'il est un des constituants de quelques alcaloïdes des solanacées les plus importants : Atropine, Hyoscyamine, Hyoscine-Scopolamine. Leur grande activité physiologique varie cependant avec leur pouvoir rotatoire et celui-ci est dû à l'acide tropique éthérifiant (1). C'est ainsi que Cushny (2) vis-à-vis du pouvoir antagoniste de la pilocarpine affecte à ces antipodes optiques des indices d'activité qui sont dans le rapport suivant : *l*-Hyoscyamine = 600, ***d***-Hyoscyamine = 15 ; ***d-l***-Hyoscyamine = 300.

D'autre part, la présence du radical tropyle semble dans une certaine mesure faire participer la molécule à l'action mydryatique et peut-être influencer spécialement le système nerveux autonome.

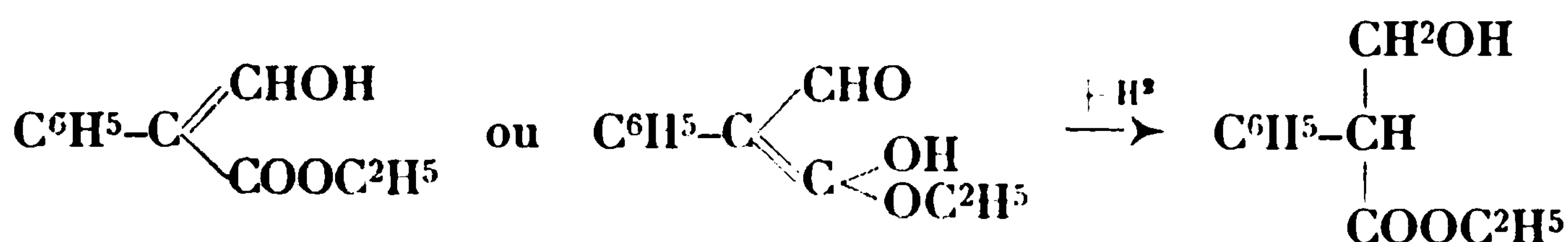
Isolé par Kraut (3) puis Lossen (4) au cours de l'hydrolyse de l'atropine, sa synthèse fut établie par Ladenburg (5) à partir du dichlor-éthyl-benzène $C^6H^5-C(Cl^2)-CH^3$ obtenu par action de PCl^5 sur l'acétophénone, puis cyanuration en milieu alcoolique et obtention de $\begin{array}{l} \quad\quad\; CH^3 \\ \quad\quad\;\; | \\ C^6H^5-C-CN \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\; OC^2H^5 \end{array}$ saponifié en acide atrolactique $\begin{array}{l} \quad\quad\; CH^3 \\ \quad\quad\;\; | \\ C^6H^5-C-OH \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\; COOH \end{array}$ lequel traité par HCl conc. est transformé en acide atropique $\begin{array}{l} \quad\quad\; CH^2 \\ \quad\quad\;\; \| \\ C^6H^5-C \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\; COOH \end{array}$ qui par action de ClOH puis réduction donne l'acide tropique.

(1) Willstater et Berner, *D. Ch. G.*, 1923, t. **56**, p. 1079.
(2) Cushny, *J. Pharm. a. Exper. Ther.*, 1920, t. **15**, p. 105.
(3) Kraut, *Annalen*, 1863, t. **128**, p. 280; 1868, t. **148**, p. 236.
(4) Lossen, *Annalen*, 1864, t. **131**, p. 43; 1866, t. **138**, p. 230.
(5) Ladenburg, *D. Ch. G.*, 1880, t. **13**, p. 175, et p. 2041.

Spiegel (6) part de la cyanhydrine de l'acétophénone $C^6H^5-\underset{\displaystyle CN}{\overset{\displaystyle CH^3}{C}}-OH$ qu'un traitement convenable par HCl transforme en acide chlorhydratropique $C^6H^5-\underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle CH^2Cl}{CH}}$ ensuite saponifié par la soude en acide tropique.

Ayant pour but de réaliser artificiellement l'acide naturel, ces synthèses étaient insuffisantes pour procurer l'acide nécessaire aux recherches pharmacologiques.

E. Muller établit une méthode (7) reposant sur la réduction par l'amalgame d'aluminium de l'éther formyl-phénylacétique obtenu selon Wislicenus (8) par condensation du formiate d'éthyle sur l'éther phénylacétique en présence de sodium dans l'éther



Mc. Kenzie et Wood (9) trouvant les rendements peu satisfaisants revinrent à la méthode de Spiegel. Ils en précisent les différents temps, isolant chaque fois le corps intermédiaire qu'ils transforment. L'acétophénone est cyanurée et par saponification on aboutit à l'acide atrolactique; celui-ci est déshydraté par distillation ménagée dans le vide en acide atropique qu'une longue saturation par HCl sec selon la technique de Merling transforme en acide β-chlorhydratropique $C^6H^5-CH(CH^2Cl)-COOH$. Ce dernier est enfin isolé et saponifié avec les précautions nécessaires pour éviter le retour à l'acide atropique ou la formation de styrolène.

Ayant personnellement d'abord essayé la méthode de Muller dont l'élégance était séduisante, les rendements obtenus furent peu encourageants, surtout dans la phase de réduction par l'amalgame d'Al.; il est possible, il est vrai, que la technique de Locquin et Cerchez (13) utilisée pour la réduction de l'isonitroso-malonate d'éthyle l'eut améliorée. Aussi, malgré la protestation de Braun (10) aux critiques de Mc Kenzie, je pensais adopter la technique de ces derniers; mais le rendement définitif n'excédant guère 25 0/0, après

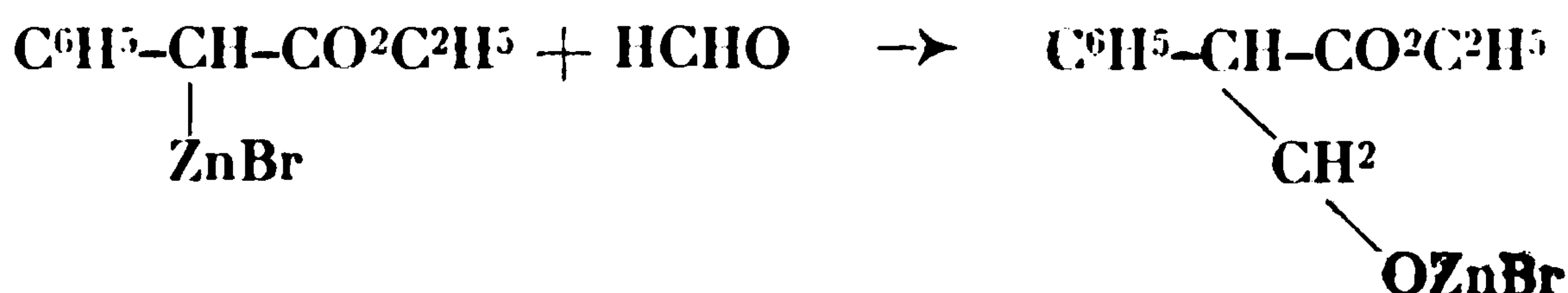
(6) Spiegel, *D. Ch. G.*, 1881, t. **14**, p. 235.
(7) Muller, *D. Ch. G.*, 1918, t. **51**, p. 252.
(8) Wlicenus, *Annalen*, 1896, t. **291**, p. 147.
(9) Me. Kenzie et Wood, *J of. Chem. Soc.*, 1919, t. **115**, p. 828.
(10) J. Braun, *D. Ch. G.*, 1920, t. **53**, p. 1409.
(11) Marc Chambon, *C. R.*, 1928, t. **186**, p. 1630.

un labeur pénible et long je m'orientais vers les organo-métalliques en partant de l'éther α-bromophénylacétique C^6H^5-CHBr-$COOC^2H^5$.

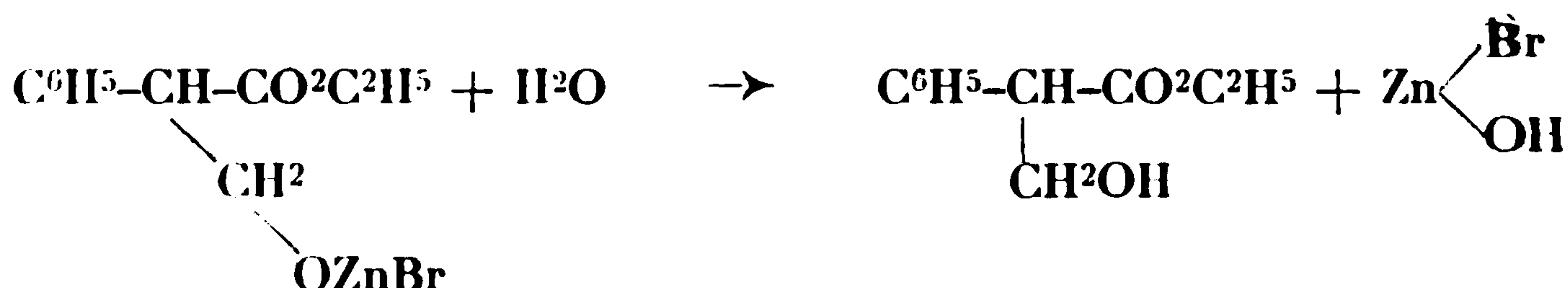
Les organo-magnésiens semblent peu favorables par suite de la possibilité de réactions secondaires (14).

Les organo-zinciques d'après le mémoire de Biaise et Marcilly (12) me parurent mieux adaptés au but poursuivi.

L'éther bromophénylacétique est condensé avec le trioxyméthylène en présence de zinc en limaille fine dans le benzène.



L'organo-zincique est ensuite décomposé par l'eau et l'éther tropique ainsi formé est saponifié avec précautions.



Partie expérimentale.

L'éther α-bromophénylacétique est préparé selon Anschutz (15) : On mélange au mortier 51 gr. d'acide phénylacétique et 3 gr. de phosphore rouge, ajoute en filet mince 40 gr. de brôme en évitant une réaction trop violente, chauffe au B. M. à reflux tandis que par le réfrigérant on fait tomber goutte à goutte 64 gr. de brôme. Après quelques heures il n'y a plus de brôme dans le réfrigérant et il ne se dégage sensiblement plus d'HBr.

Le bromure d'acide bromé est alors versé avec précaution dans un excès d'alcool absolu et l'on chauffe à reflux pendant une heure.

On laisse reposer dans une ampoule à décantation : il se forme trois couches, dont une brune et très dense d'acide phosphoreux qu'on élimine, et une couche moyenne huileuse qu'on décante et rectifie dans le vide de façon à obtenir un produit pur, indispensable à un bon rendement.

L'éther α-bromophénylacétique Eb 25 = 175° Eb 13 = 150°-152° est une huile lacrymogène fumant à l'air.

Le benzène est de préférence purifié selon la méthode de Haller

(12) E. Blaise et L. Marcilly, Condensation du bromo-isobutyrate d'éthyle avec le trioxyméthylène en présence de zinc; *Bull.* 1904, t. 31. p. 111.

(13) Locquin et Cerchez, *C. R.*, 1928, t. 186, p. 1360.

(14) Zeltner, *D. Ch. G.*, 1908, t. 41, p. 589; Courtot, Le magnésium en chimie organique, 1906, p. 335.

(15) Anschutz, *Annalen*, 1907, t. 354, p. 127.

et Michel (16) pour le débarrasser du thiophène; après dessiccation par ébullition sur le sodium on le fait bouillir 1/2 heure à reflux avec 5 0/0 de chlorure d'aluminium sec puis distille, lave le benzène avec le carbonate de soude, sèche sur le chlorure de calcium et redistille sur le sodium.

Le trioxyméthylène est séché par chauffage prolongé au bain d'huile à 120°-130° dans un matras à long col.

Le zinc est en limaille fine provenant de zinc industriel, soigneusement lavé à l'alcool, puis à l'éther et séché.

L'opération est conduite par petites fractions. Dans un matériel très sec constitué par un ballon à deux tubulures avec réfrigérant à reflux, on place 35 gr. de zinc en limaille et la suspension réalisée au mortier de 16 gr. de trioxyméthylène dans 150 gr. de benzène et 50 gr. d'éther bromophénylacétique.

Par chauffage direct à feu nu, ou mieux au bain de sable électrique la réaction s'amorce spontanément et devient vite tumultueuse: on refroidit légèrement le ballon par immersion courte dans l'eau froide de façon à maintenir simplement une douce ébullition. On ajoute alors peu à peu et par petites portions, encore 50 gr. d'éther bromé. On agite régulièrement. Il y a intérêt à ne pas surchauffer de même qu'à ne pas laisser tomber l'ébullition qu'il faudrait ensuite rétablir. Le chauffage est prolongé 30 minutes au B. M. à reflux, ou mieux au B. H. à 100°.

La solution benzénique sirupeuse est versée dans un égal volume d'eau : il se forme un volumineux précipité d'oxyde de zinc qu'on dissout par lavage à l'acide sulfurique à 20 0/0 répété deux fois. La filtration ou l'essorage élimine le trioxyméthylène. On lave à l'eau et évapore la benzine. Si l'on se propose d'obtenir directement l'acide tropique on passe à la saponification.

Saponification de l'éther tropique. — Afin d'éviter la déshydratation en acide atropique. on dissout le résidu précédent dans l'alcool à 95° en quantité suffisante pour le maintenir en solution, et le verse dans un lait de baryte (2 équivalents) porté à 60° où on le laisse une nuit.

L'excès de baryte est éliminé par un courant de CO^2 et essoré. La solution aqueuse de tropate de baryum est rapidement évaporée dans le vide, acidifiée par HCl, en présence de rouge congo et épuisée à léther. On évapore l'éther et verse le résidu huileux dans la benzine chaude qui dissout l'acide atropique et l'acide phénylacétique tandis que l'acide tropique ne tarde pas à cristalliser. Les cristaux sont essorés, lavés à la benzine froide, puis remis à cristalliser dans l'eau bouillante. .P F. = 118°. Rendement : 50 0/0.

Analyse. — Matière : 0gr,0581 CO^2, 0gr,1399, H^2O, 0gr,0349. — Trouvé : C 0/0 65,6; H 0/0 6,6. — Calculé pour $C^9H^{10}O^3$, 166; C 0/0 65,06, H 0/0 6,02.

Réactions. — Bien qu'acide-alcool et acide phényllactique, l'acide tropique ne donue pas les réactions de ce groupe de corps : réactions de Berg, d'Uffelmann, de Hopkins (17) = O négatives.

Ethérifié seulement. il donne la réaction de Vitali : après évapo-

(16) Haller et Michel, *Bull.*, 1896. t. 15, p. 1065.

ration en présence d'acide azotique fumant au B. M. puis addition de KOH alcoolique : apparition d'une belle coloration violette.

Libre ou éthérifié, il donne avec le réactif de Wasicky (p. diméthylamino-benzaldéhyde 2 gr. — ac. sulfurique conc. 6 gr. — eau 0,40 gr.) et léger chauffage une coloration rouge très intense virant ensuite au violet : Toutes deux, réactions qui étaient autrefois attribués aux tropéines (21).

Dédoublement. — L'acide tropique de synthèse est racémique; son dédoublement entrepris d'abord par Ladenburg et Hundt (18) puis par Amenomiya (19), fut repris par King(20) par cristallisation fractionnée du *l*-tropate de quinidine dans une solution alcoolique de *d*-*l*-tropate de quinidine. Du résidu incristallisable on retire les acides tropiques dont on peut faire cristalliser le *d*-tropate de quinine. C'est l'applicaiion de la méthode pastorienne de résolution des racémiques.

Ainsi séparés les acides *l* et *d* tropiques possèdent individuellement des P. F. oscillant très légèrement autour de 128° tandis que le racémique a un P. F. = 118°.

Ayant en vue la formation de dérivés à partir du chlorure d'acétyl-tropyle préparé selon la méthode de Wolfenstein et Mamlock (22) par acétylation au chlorure d'acétyle, puis chloruration au chlorure de thionyle, j'ai cherché à préparer les antipodes optiques *d* et *l* acétyl-tropique pour prévenir une racémisation ultérieure, en fixant la fonction alcool. Le succès n'a pas récomposé mes efforts car les acétyltropates de quinidine sont excessivement solubles dans l'éther, l'alcool, méthylique et éthylique, le chloroforme, l'acétone, l'éther acétique, le benzène, le toluène, le xylène, et absolument insolubles dans l'éther et la ligroïne; d'un mélange d'éther, d'alcool et ligroïne se sépare un précipité huileux qui après évaporation se présente sous l'aspect amorphe d'une substance résineuse. La séparation des acides acétyl tropiques n'est donc pas réalisable de cette façon.

(Laboratoire de chimie organique et toxicologie
de la Faculté de Médecine de Lyon.)

N° 62. — Sur quelques dérivés azotés de la méthoxy-3-oxy-2-benzaldéhyde et quelques combinaisons métalliques qui en dérivent; par **Maurice PICHON.**

(28.2.1929.)

L'*o*-vanilline a été isolée par Tiemann et Koppe en 1876 en préparant la vanilline par la méthode de Reimer et Tiemann : action du chloroforme et de la potasse sur le gaïacol (1). Elle a été étudiée

(17) G. Bertrand, Guide pour les manipulations de Chimie biologique.
(18) Ladenburg et Hundt, *D. Ch. G.*, 1889, t. **22**, p. 2591.
(19) Amenomiya, *Arch. der. Pharm.*, 1902, t, **240**, p. 501.
(20) King, *J. of. Chem. Soc.*, 1919, t. **115**, p. 480.
(21) Marc Chambon, *Bull. Soc. Pharm.*, 1929.
(22) Wolfenstein et Mamlock, *D. Ch. G.*, 1908, t, **41**, p. 731.
(1) F. Tiemann et P. Kopp, *D. ch. G.*, 1881, t. **14**, p. 2021.

par Nœlting qui a fixé sa constitution d'aldéhyde oxy-2-méthoxy-3-benzoïque et qui en a préparé les principaux dérivés de la fonction aldéhyde et de la fonction phénol ainsi que ceux correspondants du dérivé méthylique de l'*o*-vanilline, l'aldéhyde diméthoxy-2.3-benzoïque ou *o*-vératrique (2).

Ayant en possession une certaine quantité d'*o*-vanilline, nous avons cherché à en préparer les combinaisons ammoniacales, l'hydramide, et les sels métalliques qui dérivent de cette dernière pour nous rendre compte de l'extension possible des propriétés que M. Delépine (3) avait fait connaître pour des combinaisons du même genre a partir de l'aldéhyde salicylique.

Nous avons préparé d'abord l'hydramide de l'aldéhyde méthoxy-3-oxy-2-benzoïque et accessoirement celui de l'aldéhyde diméthoxy-2.3-benzoïque, puis divers sels de l'imine, ensuite les combinaisons méthyliminées, diméthyliminées, benzyliminées et leurs dérivés cuivriques.

I. *Hydramide de la méthoxy-3-oxy-2-benzaldéhyde* $[C^8H^8O^2)^3N^2=C^{24}H^{24}O^6N^2$.

15 grammes d'*o*-vanilline sont dissous dans 25 cc. d'alcool à 95°, on verse dans la solution la quantité théorique de solution alcoolique d'ammoniaque titrée. La réaction, instantanée, s'effectue avec dégagement de chaleur, tout se prend en une masse pâteuse jaune citron microcristalline. Cette pâte est essorée soigneusement à la trompe et séchée. Très peu soluble dans l'alcool froid, elle se dissout lentement dans l'alcool à 95° bouillant et en cristallise par refroidissement en houppes de fines aiguilles citron clair, d'aspect soyeux. Celles-ci, soigneusement séchées, fondent à 158° et forment la diméthoxy-3.3'-dioxy-2.2'-hydrobenzamide de formule $[C^8H^8O^2]^3N^2$.

L'azote a été dosée par la méthode de Kyeldahl.

Analyses. — I. Subs., $0^{gr},5207$; N, $0^{gr},0334$; N 0/0, 6,41. — Calculé : 6,42. — II. Subst., $0^{gr},5282$; N, $0^{gr},0338$; N 0/0, 6.39.

L'hydramide est insoluble dans l'eau, peu soluble dans le benzène à froid, beaucoup plus à chaud, peu soluble dans l'éther ; ses solutions sont jaunes. Les alcalis en solution aqueuse décomposent immédiatement à froid l'hydramide, en sel alcalin de l'*o*-vanilline et ammoniaque. Les acides décomposent aussi de la même façon. Cette décomposition peut être mise à profit pour purifier facilement l'*o*-vanilline impure : il suffit de décomposer l'hydramide recristallisée dans le benzène.

2 gr. d'*o*-vanilhydramide ont été traités au B.-M. par la quantité théorique, $9^{cc},20$ d'acide chlorhydrique *n*. La réaction est instantanée, l'*o*-vanilline se rassemble au fond du tube en huile dense qui reprise par l'éther, abandonne par évaporation lente de celui-ci de longues aiguilles prismatiques d'"*o*-vanilline pure fusible à 45°,5.

(2) F. Nœlting, *Ann. chim. et phys.*, (8), 1910, t. 19, p. 476.
(3) M. Delépine, *Bull. Soc. chim.*, 1899, t. 21, p. 943.

En solution dans le benzène, par un courant de ClH sec, l'hydramide fixe ClH et donne un chlorhydrate insoluble qui se précipite, c'est une poudre jaunâtre qui se décompose lentement à l'air, instantanément dans l'eau et qui répond à la formule $[C^8H^8O^2]N^2ClH$.

Analyses. — I. Subst., 0gr,3307 : N, 0gr,0195 ; N 0/0, 5,93. — Calculé : 5,93. — II. Subst., 0gr,3518 ; N, 0gr,0206 ; N 0/0, 5,88. — Calculé : 5,93. — III. Subst., 0gr,2709 ; AgCl, 0gr,0821 ; Cl 0/0, 7,49. — Calculé : 7,52.

Par l'acide picrique en solution benzénique, il se dépose un picrate cristallisé peu soluble dans le benzène froid et fondant à 188°.

II. *Hydramide de l'aldéhyde diméthoxy-2.3-benzoïque* $[C^6H^3(OCH^3)^2CH]^3N^2 = C^{27}H^{30}O^6N^2$.

L'aldéhyde o-vératrique a été préparé par méthylation au moyen du sulfate de méthyle suivant les indications de Nœlting (2).

La préparation de l'hydramide est identique à celle de l'hydramide o-vanillique, mais la réaction est plus lente ; on abandonne les deux solutions alcooliques d'ammoniaque et d'aldéhyde dans un flacon bouché, 24 heures plus tard on recueille de beaux cristaux *blancs* assez volumineux. Ceux-ci sont lavés à l'alcool froid et séchés à l'air. Après une recristallisation dans l'alcool à 95°, leur point de fusion était de 115° et ils répondaient à la formule $[C^9H^{10}O^2]^3N^2$.

Analyses. — I. Subst., 0gr,5864 ; N, 0gr,0344 ; N 0/0, 5,86. — Calculé : 5,86. — II. Subst., 0,5105 ; N, 0gr,0300 ; N 0/0, 5,87.

Chlorhydrate de l'hydramide $[C^9H^{10}O^2]^3N^2,ClH$. — S'obtient aussi par ClH gazeux dans la solution benzénique. Poudre blanche, soluble dans l'eau et s'y décomposant rapidement, ayant la formule ci-dessus.

Analyse. — Subst., 0gr,2865 ; N, 0gr,0156 ; N 0/0, 5,45. — Calculé : 5,45.

L'hydramide *o*-vératrique n'est plus décomposée par les bases alcalines même à chaud ; elle devrait se transformer avec ces dernières en dihydroglyoxalidines isomères ; je n'ai pas réussi à obtenir correctement cette transformation.

III. *Dérivés métalliques de l'o-vanillidène-imine.*

M. Delépine (3) a montré, dans le cas de l'aldéhyde salicylique que le dérivé cuivrique du salicylhydramide décrit par Ettling (4) était en réalité le sel de cuivre correspondant à la salicylidène-imine et répondait à la formule $HN=CH.C^6H^4.O-Cu-O.C^6H^4.CH=NH$; nous avons préparé les dérivés métalliques symétriques du cuivre, du cobalt et du nickel à partir de l'o-vanilline.

Sel de cuivre $[NH=CH(OCH^3)C^6H^3.O-]^2Cu = C^{16}H^{16}O^4N^2Cu$. — On l'obtient en mettant en présence les quantités théoriques d'aldéhyde

(4) C. Ettling, *Ann. chem. u. pharm.*, 1840, t. 35, p. 241.

en solution dans l'alcool à 95°, d'ammoniaque alcoolique, et d'acétate de cuivre en solution saturée; on mélange d'abord les 2 dernières solutions puis on ajoute la première. On a un abondant précipité vert sombre de micro-cristaux qui, convenablement essoré, recristallise facilement dans le chloroforme en cristaux vert foncé très brillants. Le dosage du cuivre a été effectué par calcination avec quelques gouttes d'acide azotique au début, car le sel est volatil. L'ammoniaque a été dosée au Kjeldahl :

Analyses. — I. Subst., 0gr,4950; CuO, 0gr,1103; Cu 0/0, 17,90. — Calculé : 17,92. — II. Subst., 0gr,2780. — N, 0gr,0275; N 0/0, 7,72. — Calculé : 7,70. — III. Subst., 0gr,2954 ; N, 0gr,0227 ; N 0/0, 7,69. — Calculé.

Le sel de cuivre de l'o-vanilline est facilement transformé en sel de cuivre de l'imine quand on lui ajoute la quantité théorique d'ammoniaque alcoolique. Nous avons préparé le sel de cuivre de l'*o*-vanilline de la même façon qu'Ettling avait préparé le sel de Cu de l'aldéhyde salicylique, puis à ce sel délayé dans l'alcool on ajoute simplement la quantité nécessaire d'ammoniaque alcoolique, la fixation se fait à froid sans changement apparent. Séché, puis recristallisé dans le chloroforme, le produit s'est montré identique au sel préparé précédemment, fond au même point : 192°.

Analyses. — I. Subst., 0gr,2930 ; N, 0gr,0224 ; N 0/0, 7,64. — Calculé : 7,70. — II. Subst., 0gr,2916 ; Cu, 0gr,0523 ; Cu 0/0, 17.94. — Calculé : 17,92.

Sel de nickel $[HN{=}CH.C^6H^3(OCH^3).O-]^2Ni{=}C^{16}H^{16}O^4N^2Ni$. — On l'obtient en mélangeant la solution alcoolique d'o-vanilline avec une solution aqueuse concentrée d'acétate de nickel et d'ammoniaque en quantité suffisante pour redissoudre l'hydrate de nickel. Un précipité pâteux se forme qui, recristallisé dans le chloroforme bouillant, donne de belles aiguilles marron, de consistance cotonneuse qui sont le produit cherché répondant à la formule ci-dessus. Leur point de fusion est 327°.

Le nickel a été dosé par calcination nitrique :

Analyses. — I. Subst., 0gr,2706 ; Ni, 0gr,0444 ; Ni 0/0, 16,40. — Calculé : 16,43. — II. Subst., 0gr,3221 ; N, 0gr,0253 ; N 0/0, 7,85. — Calculé : 7,80.

Le sel de nickel de l'aldéhyde (obtenu par double décomposition entre le sel de sodium et la solution aqueuse d'acétate de nickel) mis en contact d'ammoniaque alcoolique, donne le sel de l'imine absolument comme dans le cas du sel de cuivre.

Le sel de l'imine est marron, le sel de l'aldéhyde est vert.

Sels de cobalt. — On pouvait prévoir l'existence de deux sels l'un cobalteux, l'autre cobaltique. Le premier a été obtenu bien cristallisé, le second n'a été obtenu qu'à l'état de vernis incristallisable.

Sel cobalteux $[NH{=}CH.C^6H^3(CH^3O).O]^2CO{=}C^{16}H^{16}O^4N^2CO$. — Obtenu comme celui de nickel par double décomposition entre la solution alcoolique d'aldéhyde et l'acétate de cobalt ammoniacal : précipité vert foncé ; quand on veut le recristalliser au chloroforme, on n'obtient plus par évaporation de celui-ci qu'un vernis noir et dur ; mais en laissant les produits de la double décomposition en

contact à l'abri de l'air, pendant quelques heures, le précipité apparaît alors cristallisé en fines aiguilles au microscope; on l'essore et sèche le plus rapidement possible pour éviter l'action de l'air. P. F., 278°.

Le cobalt a été dosé sous forme de sulfate par calcination avec SO^4H^2.

Analyses. — I. Subst., 0gr,6108 ; SO^4Co, 0gr,2633 ; Co 0/0, 16,40. — Calculé : 16,43. — II. Subst., 0gr,7235 ; SO^4Co, 0gr,3126 ; C 0/0, 16,44.

Sel cobaltique $[NH{=}CH.C^6H^3(OCH^3).O-]^3Co = C^{24}H^{24}O^6N^3Co$. — Nous pensions que le résidu de l'évaporation chloroformique était le sel cobaltique, mais des dosages de cobalt et d'azote montrèrent que c'était un mélange.

Pour oxyder complètement le sel cobalteux nous l'avons fait bouillir avec l'eau oxygénée. Le magma obtenu, mélange possible de sel cobaltique, cobalteux et d'hydrate de cobalt a été épuisé au chloroforme bouillant. Par refroidissement, puis évaporation, il n'est rien resté de cristallisé. On a seulement obtenu un produit noir qui, pulvérisé et analysé, correspond sensiblement au sel cobaltique cherché et fond à 177°.

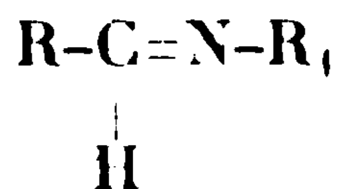
Analyses. — I. Subst., 0gr,3957 ; SO^4CO, 0gr,1204 ; Co 0/0, 11,25. — Calculé : 11,60. — II. Subst., 0gr,3234 ; N, 0gr,0265 ; N 0/0, 8,19. — Calculé : 8,25:

Sels de fer. — Ici encore deux sels étaient possibles, mais il n'a pu en être obtenu aucun. Le sel ferrique de l'*o*-vanilline avait été préparé par Nœlting par double décomposition entre le sel de sodium et un sel ferrique soluble Zestch et Silbermann l'ont préparé par double décomposition entre le salicylate ferrique et l'o-vanilline (5).

Nous avons essayé de préparer le sel ferrique de l'imine par réaction de l'ammoniaque sur le sel de l'aldéhyde, mais du produit obtenu nous n'avons pu extraire par le chloroforme ou le benzène que de l'*o*-vanillhydramide. Quant au sel ferreux, il a été impossible de l'obtenir pur, il se transforme aussitôt en sel ferrique de l'aldéhyde.

IV. *Combinaison de l'o-vanilline avec les amines.*

On sait que les aldéhydes donnent avec les amines des combinaisons du type :



avec les amines primaires ;



avec les amines secondaires;

(5) Zetzche et Silbermann, *Helv. chim. acta*, 1925, t. 8, p. 596.

Ces combinaisons avec les aldéhydes et amines grasses sont le plus souvent polymérisées ; ici, elles ne le sont pas.

Nous avons préparé certains composés analogues de l'o-vanilline et les sels de cuivre correspondants.

1. *Combinaison avec la monométhylamine* $CH^3.N{=}CHC^6H^3(OCH^3)OH{=}C^9H^{11}O^2N$. — La monométhylamine libre en solution dans l'alcool à 95° était ajoutée en quantité théorique à une solution alcoolique d'o-vanilline. Il se déposait rapidement de petits cristaux jaune d'or. Ceux-ci recristallisés dans l'alcool bouillant se déposent en longues aiguilles jaunes fondant à 77°. L'azote a été dosé au Kjeldahl.

Analyses. — I. Subst., 0gr,2640 ; N, 0gr,0226 ; N 0/0, 8,56. — Calculé : 8,48. — II. Subst., 0gr,3205 ; N, 0gr,0273 ; N 0/0, 8,52. — Calculé : 8,48.

Le poids moléculaire déterminé par cryoscopie dans le benzène, montre qu'il n'y a pas de polymérisation.

Analyse. — Subst., 0gr,6350 ; benzène, 19,9116 ; observé, 0°,91. — P. M. trouvé : 171 ; calculé : 165.

Sel de cuivre $[CH^3.N{=}CH.C^6H^3.(OCH^3).O-]^2Cu{=}C^{18}H^{20}O^4N^2Cu$. — La solution de méthylimine dans l'alcool est ajoutée à la solution aqueuse, saturée d'acétate de cuivre, en employant les quantités théoriques. Le sel de cuivre de l'imine se précipite ; on le cristallise facilement dans le benzène ou le chloroforme. Il se présente en paillettes vert sombre, insolubles dans l'eau, fusibles à 207°. Il est décomposé par les acides avec retour à l'aldéhyde méthoxysalicylique.

Analyses. — I. Subst., 0gr,5033 : Cu, 0,0820 ; Cu 0/0, 16,29. — Calcule : 16,22. — II. Subst., 0gr,5525 ; Cu, 0gr,0892 ; Cu 0/0, 16,15. — Calculé : 16,22. — III. Subst., 0gr,3841 ; N, 0,0274 ; N 0/0, 7,13. — Calculé : 7,15.

Sel de sodium. — Il s'obtient en ajoutant une solution titrée de soude dans l'alcool méthylique absolu à une solution de méthylimine dans le même solvant. Ce sel à peine jaune est très peu stable ; même desséché soigneusement à 100°, il ne tarde pas à noircir et à se décomposer.

2. *Combinaison diméthylaminée Sel de cuivre* $C^{24}H^{38}O^4N^4Cu = [[(CH^3)^2N]^2{=}CH{-}C^6H^3.(OCH^3).O-]^2Cu$. — N'ayant pas obtenu la combinaison diméthylaminée à l'état cristallisé, je me suis borné à sa préparation du sel de cuivre correspondant. En suivant la même technique que précédemment, il n'a pas été obtenu de combinaison cristallisée, mais en chassant complètement l'alcool solvant au B.-M., il reste une huile épaisse, colorée, qui avec l'acétate de cuivre donne la combinaison cuivrique de l'imine non isolée.

Ce sel vert sombre recristallisé dans le chloroforme fond à 236°.

Analyses. — I. Subst., 0gr,3016 ; Cu, 0gr,0380 ; Cu 0/0, 12,50. — Calculé : 12,46. — II. Subst., 0gr,2113 ; N, 0gr,0236 ; N 0/0 : 11,16. — Calculé : 11.18.

3. *Combinaison avec la benzylamine* $C^6H^5.CH^2.N{=}CH.C^6H^3(OCH^3)OH{=}C^{15}H^{15}O^2N$. — Elle a été obtenue aisément en cristaux magni-

fiques, jaune d'or, solubles dans l'alcool, le benzène et le chloroforme, décomposés par les acides et les alcalis; elle fond à 61°,5.

Analyses. — I. Subst., 0,4619; N, 0,0267; N 0/0, 5,78. — Calçulé : 5,81. — II. Subst., 0gr,3920; N, 0gr,0227; N 0/0, 5,79.

Sel de cuivre $[C^6H^5CH^2.N{=}CH{-}C^6H^3(OCH^3)O]^2Cu = C^{30}H^{28}O^4N^2Cu$. — Recristallisé dans le chloroforme, se présente en cristaux verts presque noirs fondant à 211°.

Analyses. — I. Subst. 0gr,4913; Cu, 0gr,0575; Cu 0/0, 11,70 — Calculé : 11,68. — II. Subst, 0gr,3251 N, 0,0167; N, 0/0, 5,13. — Calculé : 5.15.

4. *Combinaison avec la phénylamine.* — Elle a été préparée par Nœlting ainsi que les combinaisons avec les toluidines et la naphtylamine. Dans cette série, les imines sont *rouges*, bien cristallisées, cependant les sels de sodium sont jaunes comme dans les imines grasses.

Nous avons cherché à préparer les sels de cuivre de ces combinaisons, mais d'aucune manière nous n'avons pu les obtenir, soit en partant de l'imine et de l'acétate de cuivre, soit par double décomposition entre le sel de sodium de l'imine et la solution d'acétate de cuivre.

(Travail du Laboratoire de M. Delépine.)

N° 63. — Sur quelques cétones et acides à fonction éther-oxyde; par S. SABETAY.

(14.4.1929.)

Les phénoxyacétones sont depuis longtemps connues (1) : on les prépare par action de la chloracétone sur les phénates alcalins en présence d'un solvant approprié. La méthode donne de mauvais rendements dans le cas de certains naphtols (2) et tout récemment Thoms et Kross (3) ont eu beaucoup de mal pour arriver à la tétraloxy-2-acétone. Si l'on veut condenser la chloracétone avec des alcoolates alcalins à P. M. élevé, la réaction est violente sans qu'on puisse toutefois constater la formation de cétones. Aucune des modifications que nous avons apportées — action de la chloracétone sur les alcools en présence de KOH pulvérisé, sur les alcoolates à sec ou en présence de xylène, etc. — n'aboutit à la formation des cétones. Nous avons pensé remplacer la chloracétone, si facilement décomposable par les alcalis, par son acétal $CH^3.C(OC^2H^5)^2.CH^2.Cl$, mais la condensation ne s'est pas faite non plus, l'halogène paraissant beaucoup moins mobile que dans le chloracétal, $ClCH^2.CH{<}^{OC^2H^5}_{OC^2H^5}$.

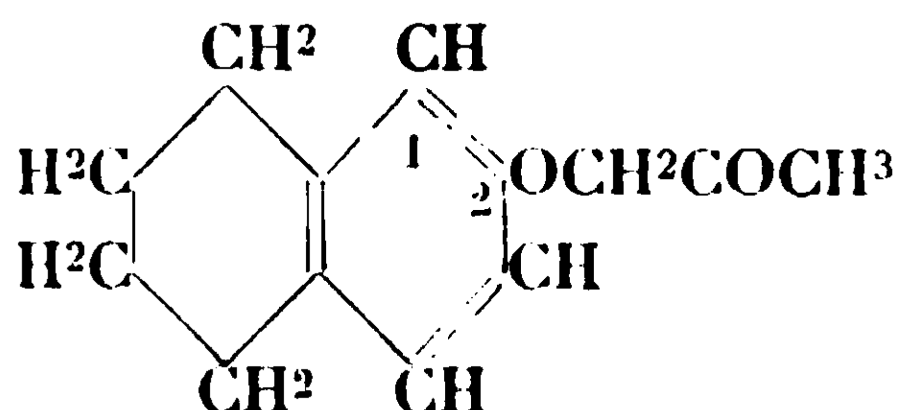
(1) STOERMER *D. Ch. G.*, 1895, t. **28**, p. 1253. — *Annalen chem.*, t, **312**. p. 273. — STOERMER et WEHLN, *D. ch. G.*, t. **35**, p. 3553.
(2) β-naphtol, STOERMER, *Annalen chem.*, t. **312**, p. 312.
(3) *Archiv, d. Pharmazie*, 1927, t. **265**, p. 336-347.

Après avoir essayé plusieurs autres méthodes sans plus de succès (action des chlorométhylines sur CH^3COMgX, la réaction de Wurtz entre les chlorométhylines et les chlorures d'acide, condensation du chloroacetonitrile avec les alcoolates alcalins, condensation des éthers halogéno-acétylacétiques avec les alcoolates et coupure cétonique, action de la chloracétone sur les alcoolates d'aluminium etc. etc.), nous avons recouru à une méthode déjà décrite et nous avons réussi à préparer quelques cétones à fonction éther-oxyde en traitant les nitriles $ROCH^2CN$ par le RMgX. Les oxynitriles, si faciles à préparer dans certains cas par chauffage des chlorométhylines avec le cyanure de cuivre ou de mercure, ne peuvent pas être préparés par cette méthode dans le cas des alcools benzylique, phényléthylique et phénylpropylique, car on obtient des résines non distillables, ou dans le cas de l'alcool phényléthylique, un liquide qui ne possède pas les propriétés du nitrile. On arrive à les préparer avec un rendement passablement médiocre, en versant à froid les chlorométhylines dans une solution hydrométhanolique concentrée de CNK ou avec des rendements satisfaisants en chauffant les chlorométhylines avec le cyanure d'argent.

En résumé, on peut obtenir des phénoxy-acétones, soit par la méthode déjà décrite par Stœrmer, soit comme nous l'avons réalisé, par condensation des phénols avec la chloracétone en présence de KOH et d'un peu de cuivre porphyrisé. Les alcoxy-acétones peuvent être préparées à partir des oxynitriles et des magnésiens. Dans le cas des alcools qui ne fournissent pas des chlorométhylines par le procédé ordinaire, (linalol, géraniol, etc.,) la méthode de préparation des oxycétones reste à trouver. Toute une série d'alcoxy-acétones et homologues (géranyloxy-acétone, linalyloxy-acétone, rhodinyloxy-acétone, etc., semble n'avoir pas encore été décrite.

Partie expérimentale.

Tétraloxy-2-acétone



Le tétralol-2 (ar. - tétrahydro-β-naphtol) provenait des fabriques chimiques von Heyden, Radebeul près Dresde. Le produit brut fondait à 58-59° et distillait dans l'intervalle d'un degré à 269-270° sous 770 mm ou à 126-127° sous 5 mm. Par cristallisation dans l'éther de pétrole (glace), le point de fusion monte à 61° et reste constant après recristallisation. Il ne donnait aucune coloration avec le $FeCl^3$; une coloration rouge (et rouge violet à chaud) avec $SO^4H^2 + NO^2Na$.

Tétraloxy-2-acétone. — La condensation entre la chloracétone et le tétralolate de potassium s'effectue rapidement en versant une

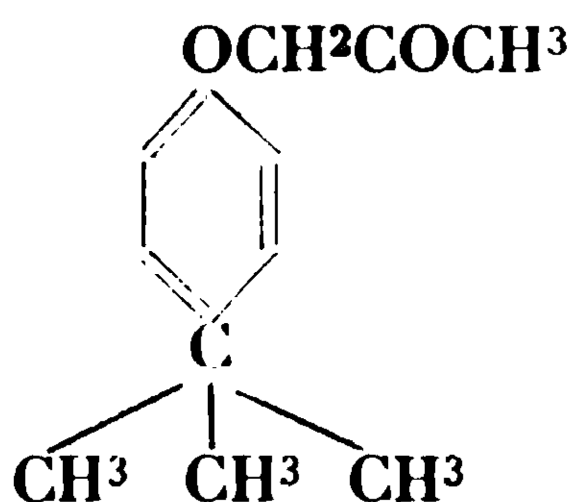
solution aqueuse d'une mol. tétralol + 1 mol. KOH dans le chloracétone et en chauffant une heure à reflux. Nous avons obtenu par cette méthode la tétraloxy-2-acétone (laquelle régénérée de sa semicarbazone fournit un corps très bien cristallisé), la phénoxy-acétone et d'autres oxyacétones.

Le rendement est meilleur si on procède de la manière suivante : dans un mélange d'une mol. de tétralol + 1 mol. de chloracétone additionné d'un peu de cuivre prophyrisé, on ajoute en deux ou trois portions 1 mol. de KOH finement pulvérisé. Chauffer pendant 6 heures au bain d'huile, verser dans l'eau, extraire à l'éther, laver soigneusement, chasser l'éther et fractionner dans le vide. On sépare d'abord une bonne partie de tétralol qui a échappé à la réaction, puis la température monte. La fraction correspondant à la tétraloxy-acétone est purifiée, soit au moyen de la combinaison bisulfitique, soit au moyen de la semicarbazone qu'on fait cristalliser dans le méthanol exempt d'acétone. Régénérée de sa semicarbazone, la tétraloxy-acétone passe sous 5 mm. à 154-155°. Elle se présente sous la forme d'une huile qui se prend lentement en masse. Par cristallisation dans l'alcool aqueux on obtient des cristaux (4) d'aspect nacré, de saveur amère, d'odeur agréable. F. = 37,5° (tube capillaire) (5). La cétone donne avec la phénylhydrazine une phénylhydrazone qui, après un moment, se prend en masse, et avec le bisulfite un précipité blanc.

La *semicarbazone*, cristallisée dans le méthanol, fond à 172° (bloc Maquenne). Elle est soluble dans les alcools méthylique et éthylique à chaud, dans le chloroforme et le benzène à froid. Elle est insoluble dans l'eau.

La tétraloxy-2-acétone, a été préparée pour la première fois également avec un rendement médiocre par H. Thoms et W. Kross (6) par condensation de la chloracétone avec le tétralolate de sodium sec, dans le xylène comme solvant. Ils l'ont décrite comme une huile jaune, à odeur très agréable, $Eb._{18} = 178\text{-}184°$; semicarbazone F. 167°.

p-Pseudobutyl-phénoxyacétone.



L'importance du radical pseudobutyle comme osmophore est trop connue pour que nous insistions là-dessus. Nous rappelons seule-

(4) Nous n'avons pas trouvé que la tétraloxy-acétone soit instable. comme l'affirment Thoms et Kross.

(5) Le corps non hydrogéné (*la β-naphtoxy-acétone*) fond d'après Stœrmer (*loc. cit.*) à 78°.

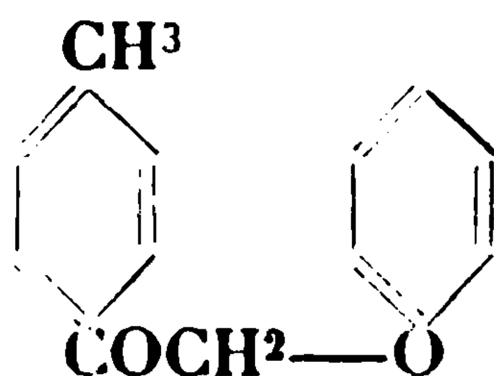
(6) *Loc. cit.* On y trouvera aussi la bibliographie sur les dérivés odorants du tétralol-2.

ment que tout récemment MM. Tchichibabine, Elgasine et Lengold (8) ont préparé quelques alcools et aldéhydes contenant le groupement butyle tertiaire et possédant une odeur agréable.

Le *p-pseudobutyl-phénol*, F. 96°, a été préparé avec un rendement très satisfaisant par un procédé mis au point par G. Sandulesco dans notre laboratoire de Puteaux. Il consiste à faire le Friedel au moyen de $AlCl^3$ sur le phénol, à purifier par distillation de son acétate, et à saponifier l'acétate.

p-Pseudobutyl-phénoxyacétone. — On dissout 1 mol. de pseudobutylphénol dans 1 mol. de chloracétone et on ajoute un peu de cuivre porphyrisé, puis, par petites portions, 1 mol.-1,5 de KOH finement pulvérisé. Après avoir chauffé quelques heures au bain d'huile, verser dans l'eau, extraire à l'éther, bien laver et chasser l'éther. Par distillation fractionnée dans le vide, on sépare le phénol non entré en réaction de la cétone formée. Celle-ci est transformée en combinaison bisulfitique qu'on essore, qu'on presse et qu'on lave à l'alcool et à l'éther. Par décomposition avec le carbonate de sodium à 10 °/₀ on régénère la cétone, laquelle passe sous 5 mm à 131°. La *p*-pseudobutyl-phénoxyacétone est un liquide à odeur faible, mais agréable et tenace. Elle donne des précipités avec la semicarbazide et la phénylhydrazine et noircit lentement le nitrate d'argent ammoniacal à froid. Elle ne réduit pas la liqueur de Fehling. $n_D^{19} = 1{,}5085$. La *semicarbazone*, cristallisée dans l'éthanol aqueux, fond à 161° (bloc Maquenne).

La condensation des phénols avec l'ω-chloro-*p*-méthyl-acétophénone $ClCH^2CO.C^6H^4.CH^3$ en présence de potasse et de cuivre porphyrisé s'effectue beaucoup plus facilement que dans le cas de la chloracétone. Nous avons ainsi préparé la *phénoxyméthyl-p-tolylcétone* (9)



avec un bon rendement. $Eb_4 = 181\text{-}184°$. Cristallisée dans l'alcool aq., elle accuse F. 73° (tube effilé). Aiguilles blanches, insipides, solubles à chaud dans les alcools méthyliques et éthyliques, à froid dans les solvants organiques usuels, insolubles dans l'eau.

Phényléthyloxy-acétone $C^6H^5.CH^2.CH^2.OCH^2.COCH^3$.

Les essais de condensation du dérivé sodé de l'alcool phényléthylique avec la chloracétone sont restés infructueux. Nous avons

(8) *Bull. Soc. ch. Fr.*, 1928, t. 43, p. 238.

(9) Déjà préparée par Stoermer et Atenstadt (*D. ch. G.*, t. 35, p. 3564 (1902) à partir du chlorure de l'acide phénoxyacétique, du toluène et de $AlCl^3$ et Kunckell et Puis (*Ber. deutsch. pharm. Ges.*, t. 23, p. 270 (1913) par chauffage de la chloro-méthyl-*p*-tolylcétone avec le phénolate de potassium en solution hydroalcoolique.

donc recouru à une voie détournée pour arriver à cette cétone, en faisant réagir l'iodure de méthylmagnésium sur le phényléthyloxy-acétonitrile. La méthode courante de transformation des éthers chlorométhyliques en nitriles par chauffage avec le cyanure cuivreux ou mercurique ne s'applique pas dans le cas des alcools benzylique et phénylpropylique : on obtient des résines non distillables. Dans le cas de l'alcool phényléthylique on obtient un liquide $Eb_{15} = 96\text{-}98°$, $n_D^{19} = 1{,}5416$, $D_{19} = 1{,}067$, qui n'est pas le nitrile cherché.

Ether chlorométhylique de l'alcool phényléthylique $C^6H^5.CH^2.CH^2.OCH^2Cl$, déjà décrit dans un mémoire précédent (10).

Phényléthyloxy-acétonitrile (11) $C^6H^5.CH^2.CH^2OCH^2CN$. — On verse la chlorométhyline par petites portions dans une solution concentrée hydrométhanolique de cyanure de potassium en refroidissant bien dans la glace. Ajouter beaucoup d'eau, extraire à l'éther, etc. Par distillation fractionnée on sépare le formai de phényléthyle et de méthyle (formé par action de l'alcool méthylique sur la chlorométhyline) du nitrile. Le rendement est très médiocre. Il est de beaucoup meilleur si on chauffe la chlorométhyline avec le cyanure d'argent et si on fractionne dans le ballon même.

Les constantes du nitrile sont les suivantes : $Eb_5 = 125\text{-}126°$ $n_D^{20} = 1{,}5105$. $D_{20} = 1{,}016$. R.M. Trouvé 46,13 calculé pour $C_{10}H_{11}ON$ 46,19. Le nitrile possède une odeur nitrilique, écœurante.

Phényléthyloxy-acétate de méthyle, $C^6H^5.CH^2.CH^2OCH^2COOCH^3$. On chauffe à reflux le nitrile avec une solution saturée à froid de HCl dans le méthanol absolu. On constate une séparation de cristaux blancs (chlorure d'ammonium). On verse dans l'eau, on extrait à l'éther, on lave au bicarbonate, etc. Par distillation on obtient un liquide à odeur faible, dont les constantes sont les suivantes : $Eb_6 = 133°$ $n_D^{19} = 1{,}5025$ $D_{19} = 1{,}085$ R.M. trouvé 52,88 calc. 52,69.

Analyse : 0gr,5362 subst. corresp. à 27,75 cc. NaOH/10 ; calc. p $C^{11}H^{14}O^3$ 27,62 cc.

Phényléthyloxy-acétone. — On prépare d'abord l'iodure de méthylmagnésium à partir d'une mol. et demi d'ICH^3 et Mg et on ajoute par petites portions 1 mol. de nitrile en solution éthérée. L'éther ne tarde pas à entrer en ébullition et le tout se sépare en deux couches. Après avoir chauffé quelque temps à reflux, on verse sur de la glace pilée, on acidifie à l'acide sulfurique dilué, on lave bien la couche éthérée et on chasse l'éther. Le résidu est agité avec une solution sursaturée de bisulfite. Le précipité blanc formé est essoré le lendemain. On presse bien, on lave à l'alcool et à l'éther et on décompose par du carbonate de sodium à 10 %. La cétone régénérée est extraite à l'éther, qu'on lave bien et qu'on chasse sur le bain-marie.

Les constantes de la phényléthyloxy-acétone sont : $Eb_5 = 120°$

(10) S. Sabetay et P. Schving, Sur quelques formals et éthers carboniques mixtes. *Bull. Soc. Ch. F.*, (4) t. 43, p. 1341 (1928).

(11) Nous avons obtenu ce corps en petites quantités par action du chloroacétonitrile sur le phényléthylate de sodium.

$n_D^{23} = 1,5035$ $D^{23} = 1,028$ R.M. Trouvé 51,25, calc. pour $C^{11}H^{14}O^2$ 51,05.

La cétone est un liquide odorant, de saveur amère-brûlante. Elle réduit le nitrate d'argent ammoniacal à froid avec formation d'un joli miroir. Elle réduit aussi la liqueur de Fehling à chaud. Nous n'avons pu obtenir ni phénylhydrazone, ni semicarbazone cristallisées.

Acide phényléthyloxy-acétique $C^6H^5.CH^2.CH^2O.CH^2COOH$. — On chauffe à reflux pendant 1 heure le phényléthyloxy-acétonitrile avec HCl conc. Au commencement tout se dissout, puis il y a séparation de deux couches. Extraire à l'éther, laver soigneusement à l'eau, etc. $Eb_6 = 171°$ $n_D^{23} = 1,5211$. C'est une huile épaisse, de saveur acide, insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis aq., d'où elle précipite par addition d'acides minéraux. Pendant la période des grands froids l'acide s'est pris spontanément en une masse de cristaux fondant à 45-46°.

Analyse : 0gr, 5507 subst. en sol. alcoolique exigent 30,32 cc. KOH $n/10$ pour faire virer la phtaléine de phénol (calc. pour $C^{10}H^{12}O^3$ 30,55 cc).

n-Octyloxy-acétone $CH^3.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.OCH^2.COCH^3$.

Les dérivés octyloxyques décrits plus bas ont été préparés par les mêmes procédés que les dérivés phényléthyloxyques.

Ether chlorométhylique de l'alcool n-octylique $CH^3(CH^2)^6CH^2O CH^2Cl$. — On fait passer jusqu'à saturation un courant de gaz chlorhydrique dans un mélange refroidi à la glace d'une mol. alcool octylique (12) + 40 gr. trioxyméthylène. On sépare l'eau formée, on sèche sur du P^2O^5 et on distille. $Eb_5 = 84-85°$. $n_D^{18} = 1,4418$. Rendement très satisfaisant.

Analyse : 0gr, 4801 subst. chauffés avec de l'eau exigent 26,60 cc. NaOH $n/10$ pour faire virer la phtaléine de phénol (calc. pour $C^9H^{19}OCl$ 26,88 cc).

n-Octyloxy-acétonitrile $CH^3(CH^2)^6CH^2.O.CH^2CN$. — On chauffe au bain d'huile la chlorométhyline avec le cyanure d'argent (il est préférable de prendre un excès de cyanure) pendant quelques heures et on distille dans le vide (bain d'huile) sans se soucier de la présence des sels d'argent. Après plusieurs rectifications on obtient le nitrile sous forme d'un liquide mobile, à odeur nitrilique, écœurante. Ses constantes sont : $Eb_5 = 106°$, $n_D^{17} = 1,4308$ $D^{17} = 0,8767$. R.M. Trouvé 49,91, calculé 49,79.

Analyse (Kjeldahl) : 0gr,3679 subst. corresp. à 21,59 cc. NaOH $n/10$ (calculé pour $C^{10}H^{19}ON$ 21,75 cc).

Acide n-octyloxy-acétique $CH^3(CH^2)^6CH^2OCH^2COOH$. — On chauffe le nitrile à reflux pendant une heure avec HCl conc. Au commence-

(12) Provenant des fabri ues chimiques Organico-Nanterre.

ment la solution devient limpide, puis il y a séparation en 2 couches. Extraire à l'éther, bien laver etc. Rendement satisfaisant. L'acide passe sous 7 mm. à 155-156°. $n_D^{13} = 1,4133$ $D^{13} = 0,9627$ R.M. Tr. 51,85 calc. pour $C^{10}H^{20}O^3$ 51,55.

Analyse : 0gr, 3278 en sol. alcoolique exigent 17,20 cc. NaOH $n/10$ pour faire virer la phaléine de phénol (calc. 17,40).

L'acide *n*-octyloxyacétique est une huile assez visqueuse, de saveur piquante. Pendant la période des grands froids il y a eu prise en une masse de cristaux fondant à 17°. Une solution aqueuse de son sel de sodium donne des précipités avec NO^3Ag, $BaCl^2$, SO^4Cu, précipités que nous n'avons pas étudiés de plus près.

n-Octyloxy-acétate d'isobatyle $CH^3(CH^2)^6CH^2.OCH^2COOCH^2.CH<{CH^3 \atop CH^3}$. — On chauffe à reflux pendant 3 h. le nitrile avec de l'alcool isobutylique saturé à froid avec HCl. Il ne tarde pas à se former un précipité blanc de NH^4Cl. Extraire à l'éther, laver, etc.

Les constautes sont : $Eb_5 = 140°$ $n_D^{19} = 1,4312$.

Analyse : 0gr, 5916 subst. corresp. à 24,20 cc. KOH $n/10$ (calc. pour $C^{14}H^{28}O^3$ 24,25 cc).

n-Octyloxy-acétone $CH^3(CH^2)^6CH^2OCH^2COCH^3$. — On ajoute dans un excès d'iodure de méthyl-magnésium l'octyloxyacétonitrile. Après avoir chauffé quelque temps à reflux, on verse sur de la glace, on acidifie à l'acide sulfurique étendu, on lave bien la couche éthérée et on chasse l'éther. Le résidu est transformé en combinaison bisulfitique, qu'on essore, puis qu'on lave à l'alcool et à l'éther. Par traitement au carbonate de sodium à 10 °/₀ on régénère la cétone. laquelle passe sous 6 mm. à 106° (13) $n_D^{13} = 1,4325$ $D^{13} = 0,8791$ R.M. Tr. 54,99 calc. pour $C^{11}H^{22}O^2$ 54,65.

L'octyloxy-acétone est un liquide mobile (14), de saveur amère. d'odeur agréable. Elle noircit lentement le nitrate d'argent ammoniacal à froid, ne réduit pas la liqueur de Fehling et donne une *semicarbazone*, laquelle, crist. dans le méthanol absolu, fond à 76-76,5° (tube effilé).

Analyse (Veibel) : 0gr, 1710 subst. corresp. à 7,20 cc. NaOH $n/10$ (calc. pour 1 N dans $C^{12}H^{25}O^2N^3$ 7,03 cc).

Il nous reste à adresser nos remerciements à Mlle Juliette Vaufrey, pour son aide intelligente et dévouée.

Laboratoire de Recherches de la Parfumerie Houbigant
Puteaux (Seine).

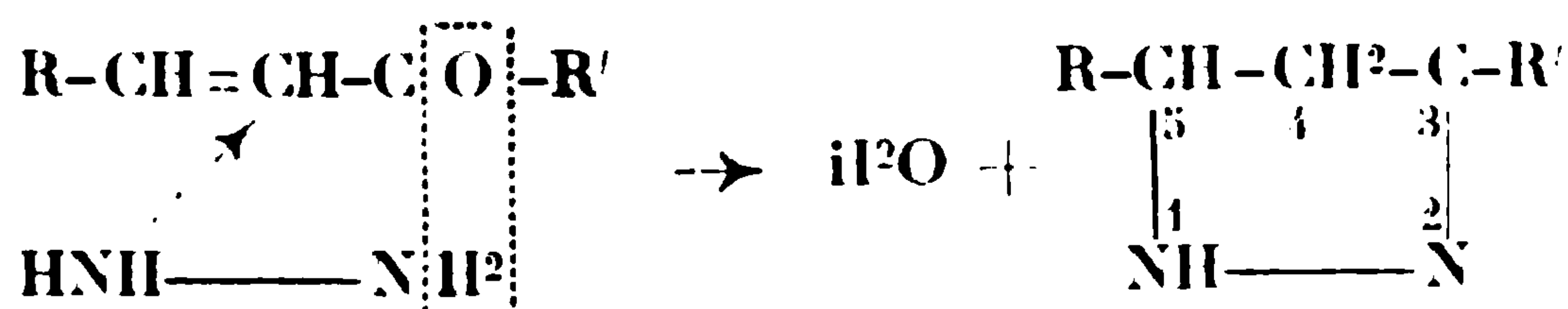
(13) L'octyloxy-acétone possède presque le même point d'ébullition que l'octyloxy-acétonitrile. Nous avons observé la même chose dans le cas des couples cyclohexoxy-acétone-cyclohexoxy-acétonitrile et phényléthyloxy-acétone et phényléthyloxy-acétonitrile.

(14) La réaction de Lassaigne est négative.

N° 64. — Sur les pyrazolines en général; par MM. R. LOCQUIN et R. HEILMANN (1).

(22.3.1929.)

Les pyrazolines découvertes par Curtius (2), sont souvent préparées par action de l'hydrazine sur les cétones α.β-éthyléniques :



Dans le but d'établir quel était l'emplacement de la double liaison dans des cétones éthyléniques particulières dont il sera question dans les mémoires suivants, nous avons fait appel à l'action de l'hydrazine et nous avons été ainsi amenés à préparer diverses pyrazolines, à compléter l'étude de ces corps et à les caractériser par des dérivés cristallisés.

Préparation des pyrazolines. — Nous nous sommes arrêtés au mode opératoire suivant, déjà employé, à quelques variantes près, par différents auteurs : la cétone éthylénique à faire réagir étant dissoute dans environ la moitié de son poids d'alcool méthylique, on fait tomber par petites portions cette solution dans un excès d'hydrate d'hydrazine (solution commerciale à 50 0/0) auquel on a préalablement ajouté une quantité d'alcool méthylique sensiblement égale à celle qu'on a introduite dans la cétone. La réaction se déclare immédiatement et il convient, en général, de refroidir légèrement après chaque introduction de cétone. Quand cette dernière est complètement introduite, on assure l'achèvement de la condensation en tiédissant la masse au bain-marie pendant une vingtaine de minutes. Après refroidissement rapide, on ajoute de l'éther, puis une solution de carbonate de potassium à 40 0/0 pour diminuer la solubilité dans l'eau. Après deux ou trois épuisements à l'éther, on sèche les solutions éthérées sur du carbonate de potassium solide, chasse le dissolvant et distille le résidu dans le vide.

Toutes ces opérations doivent être faites rapidement en évitant autant que possible l'action de l'air. En particulier on doit effectuer la distillation non seulement dans le vide mais en ayant encore soin d'employer, au lieu de la rentrée d'air habituelle, *une rentrée de gaz inerte*. Pour des raisons spéciales sur lesquelles nous reviendrons ultérieurement, nous avons effectué nos distillations avec une rentrée d'azote. Postérieurement à nos premières publications, Auwers et Heimke (3) ont utilisé une rentrée d'hydrogène ce qui atteint évidemment le même but.

(1) Cf. R. Locquin et R. Heilmann, *C. R.* 1925, t. **180**, p. 1757.

(2) Cf. spécialement Curtius et Wirsing. *J. f. prakt. Ch.*, (1894), t. **158**, p. 531.

(3) Auwers et Heimke, *Ann. Chem.* 1927, t. **458**, p. 175.

Le rendement net de premier jet est voisin de 80 0/0 mais il diminue notablement lorsqu'on ne prend pas les précautions ci-dessus prescrites. Les pyrazolines sont en effet des corps extrêmement oxydables et fournissent au simple contact de l'air des produits d'oxydation et d'altération spontanées dont nous avons cherché à déterminer la nature, ainsi que nous le développerons plus loin.

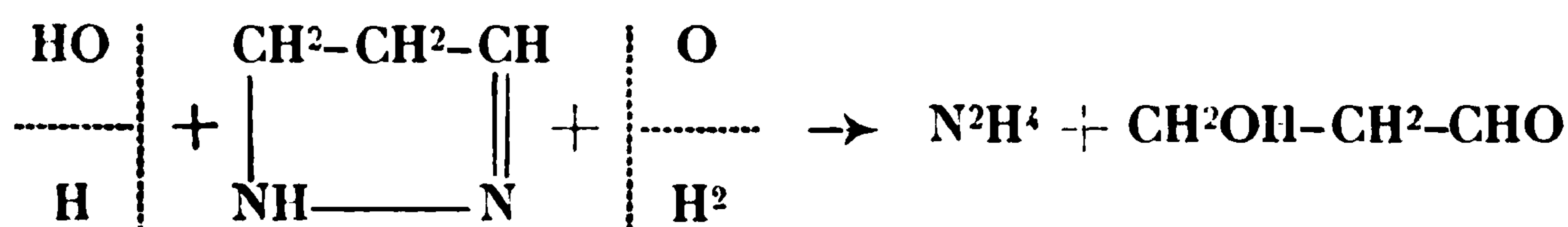
Dès maintenant, nous ferons remarquer qu'au point de vue pratique, il est recommandable, lorsqu'on effectue des préparations multiples ou tant soit peu importantes, de ne pas jeter les portions résiduelles des distillations. Il faut les accumuler et les faire bouillir avec de l'acide sulfurique à 20 0/0 (4); on en retire ainsi du sulfate d'hydrazine, et après alcalinisation de la liqueur acide, une certaine quantité de pyrazoline dont le rendement total se trouve ainsi finalement amélioré.

Propriétés. — Les pyrazolines sont des corps basiques bouillant environ une trentaine de degrés centigrades plus haut que les cétones dont elles dérivent. Fraîchement distillées, elles sont parfaitement incolores mais s'altèrent en jaunissant au contact de l'air. On peut les conserver sans altération sensible dans des tubes scellés à condition de les y introduire aussi rapidement que possible après distillation.

Nous n'avons pas observé, sur les termes que nous avons eu entre les mains, les phénomènes de luminescence signalés par Strauss, Muffat et Heitz (5).

Les pyrazolines préparées par nous, présentent toutes une très grande stabilité vis-à-vis des acides minéraux étendus. Avec ces derniers elles ne fournissent, même à l'ébullition, que le sel correspondant duquel, par alcalinisation, on peut régénérer la base initiale.

Il semble donc que la coupure en hydrazine et aldéhyde β-lactique :



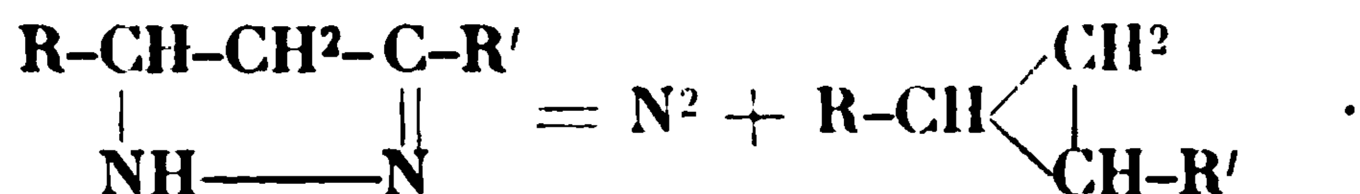
qui, selon Wirsing (*loc. cit.*), s'effectue partiellement quand on chauffe longtemps à 100° de la pyrazoline ordinaire avec HCl concentré. soit une particularité du premier terme de la série.

Vis-à-vis des alcalis les pyrazolines, autres que la pyrazoline ordinaire, sont également très stables. Sans doute, sous l'action d'agents brutaux, par exemple par chauffage avec de la potasse

(4) Cette hydrolyse par l'acide sulfurique à 20 0/0 donne lieu à la production d'une certaine quantité de portions cétoniques qui, contrairement à ce qu'on pourrait supposer, ne sont pas toujours constituées uniquement par la cétone éthylénique dont on était parti. Nous reviendrons sur ce point dans le mémoire qui sera intitulé : *Sur les semicarbazones de l'isobutylidène- et de l'isoamylidène-acétone.*

(5) STRAUSS, MUFFAT et HEITZ, *D. ch. G.*, 1918, t. 51, p. 1457-1477.

solide en présence de platine jouant le rôle de catalyseur, on peut comme l'ont constaté Kishner (6) d'une part et Mérejkowski (7) d'autre part, rompre le cycle pyrazolinique et obtenir un dégagement d'azote :



Quant à nous, nous n'avons observé aucun dégagement gazeux après un chauffage des pyrazolines à 130° en tube scellé pendant plusieurs jours avec de la soude aqueuse à 10 0/0. Il n'y a également aucune altération après trois années de contact avec le même réactif en tube scellé à la température ordinaire.

Dérivés caractéristiques. — Dans le but d'identifier les diverses pyrazolines que nous avons étudiées, nous nous sommes efforcés d'en obtenir des dérivés cristallisés. Or, il ne semble pas que l'attention des chercheurs se soit beaucoup portée de ce côté et dans la littérature il n'est, en général, fait mention que de sels tels que les chlorhydrates, bromhydrates, iodhydrates, oxalates, picrates ou chloroplatinates. Parfois ont été décrits l'iodométhylate ou le dérivé benzoylé, mais en général aucune étude systématique de dérivés réellement caractéristiques n'a encore été faite.

C'est pour combler cette lacune que nous avons expérimenté sur toute une série de pyrazolines l'action de certains agents auxquels on s'adresse habituellement pour obtenir des dérivés cristallisés à partir des corps basiques. Parmi les essais auxquels nous nous sommes livrés nous ne mentionnerons ici que ceux qui ont trait à l'emploi de l'acide picrolinique, du chlorure de benzène-sulfonyle, du chlorure de parabromobenzène-sulfonyle et du cyanate de potassium.

a) *Action de l'acide picrolinique* $C^{10}H^8O^5N^4$. — Ce composé dont Bertram (8), puis Hugounencq, Florence et Couture (9) ont donné le mode de préparation, peut, et parfois plus commodément que l'acide picrique, fournir avec les bases des sels difficilement solubles et bien souvent cristallisés (10).

Les quelques essais que nous avons effectués ne nous ayant pas donné de résultats encourageants nous avons abandonné ce réactif dont la préparation est vraiment trop laborieuse.

b) *Action da chlorure de benzène sulfonyle* $C^6H^5SO^2Cl$. — Ce réactif a fréquemment été utilisé, particulièrement par Fischer (11), pour obtenir des dérivés cristallisés de composés aminés. Nous avons constaté qu'il réagit très normalement sur les pyrazolines et

(6) Kishner, *Journ. Soc. chim russe*, 1912, t. **44**, p. 165 et t. **45**, p. 973 à 992. — Cf. également Wolff, *Ann. Chem.*, 1912, t. **394**, p. 86.
(7) Merejkowsky, *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. **37**, p. 1178.
(8) Bertram, *Dissertat.*, Iéna, 1892.
(9) Hugounencq, Florence et Couture, *Bull. Soc. chim. biol.*, 1925 t. **8**, p. 58.
(10) Cf. entre autres : Otori, *Zeit. f. physiol. Chem.*, 1904, t. **43**, p. 305-315 et *Bull. Soc. chim.*, 1905, t. **34**, p. 632.
(11) Fischer, *D. ch. G.*, 1900, t. **33**, p. 2370.

qu'il fournit ainsi, par élimination d'acide chlorhydrique, les dérivés benzène sulfonés correspondants :



lesquels sont généralement bien cristallisés et présentent un point de fusion net. Nous avons mis en œuvre ce réactif de la manière suivante :

Dans la pyrazoline additionnée de quelques cc. de pyridine pure et sèche (12), on verse peu à peu et en refroidissant légèrement après chaque addition, la quantité théoriquement nécessaire de chlorure dissous dans deux à trois fois son volume de pyridine sèche. Le tout prend une coloration rougeâtre et peu à peu se dépose une masse jaune orangée. Après une douzaine d'heures de contact on traite par l'eau puis extrait deux ou trois fois à l'éther. Les solutions éthérées sont lavées successivement à l'eau, à HCl dilué, à la soude à 10 0/0, puis, de nouveau à l'eau, à l'acide dilué et encore une fois à l'eau. Ces divers lavages sont indispensables pour éliminer complètement la pyridine et les matières colorantes qui ont pris naissance. On sèche alors la solution éthérée sur du sulfate de soude anhydre, chasse partiellement le solvant et abandonne le résidu dans un cristallisoir. Par évaporation spontanée, le dérivé benzène-sulfoné se dépose à l'état cristallin et il est déjà assez propre. Une seconde cristallisation dans un solvant approprié le fournit tout à fait pur.

c) *Action du chlorure de parabromobenzènesulfonyle* (13) $C^6H^4<^{SO^2Cl(1)}_{Br\ (4)}$. — Ce composé dont l'emploi pour obtenir des dérivés cristallisés de corps aminés a été préconisé par Marvel et Smith (14), réagit aussi très normalement sur les pyrazolines et le mode opératoire que nous avons suivi est analogue à celui que nous venons de décrire pour le chlorure de benzènesulfonyle, avec cette seule différence que le chlorure de parabromobenzènesulfonyle étant un corps solide on l'ajoute tel quel, par petites portions, dans la solution pyridique de la cétone.

(12) Nous rappelons ici que le meilleur moyen de sécher la pyridine est de la laisser en contact pendant quelques jours avec des bâtons de potasse. Quand il ne se dépose plus d'eau, on décante la pyridine puis on la distille une première fois au bain d'huile sur des morceaux de potasse. On la traite alors par P^2O^5, la distille une seconde fois et la conserve dans des tubes scellés pour éviter toute réhydratation.

(13) Nous avons préparé ce chlorure d'acide par action de PCl^5 sur le parabromobenzènesulfonate de soude conformément à la technique indiquée dans le *Manuel de travaux pratiques* de Freundler et Marquis pour la préparation du chlorure de benzènesulfonyle. Le chlorure de parabromobenzènesulfonyle bout à 153° sous 15 mm. et se dépose de l'éther anhydre en aiguilles incolores fondant à 75°. On peut le conserver quelque temps sans altération dans des flacons bien bouchés.

(14) Marvel et Smith, *J. Am. ch. Soc.*, 1923, t. 45, p. 2696.

Remarque. — Quand on part de pyrazolines dérivant des mono-alcoylidène-acétones, c'est-à-dire des cétones du type : R-CH=CH-CO-CH^3, on obtient un seul dérivé benzène sulfoné et un seul dérivé parabromobenzènesulfoné généralement bien cristallisés et présentant un point de fusion net.

Mais nous verrons plus tard que lorsqu'on part de pyrazolines dérivant des alcoyl-alcoylidène acétones, c'est-à-dire, des cétones du type $\begin{matrix}R-CH^2\\R'-CH\end{matrix}\geqslant C-CO-CH^3$, on peut obtenir deuxdérivés benzène-sulfonés et deux dérivés parabromobenzènesulfonés isomères et que, par suite, les identifications se trouvent ainsi rendues plus difficiles.

d) *Action du cyanate de potassium.* — L'emploi de ce réactif nous ayant fourni de très intéressants résultats nous consacrerons à l'exposé de ces derniers un mémoire spécial.

En résumé, après avoir préparé quelques pyrazolines de différentes condensations en carbone, et dont certaines n'avaient pas encore été décrites, nous en avons préparé des dérivés cristallisés en les traitant par les réactifs ordinaires du groupement aminé tels que : les chlorures de benzènesulfonyle et de parabromobenzène-sulfonyle et le cyanate de potassium en milieu acide.

Nous ajouterons d'ailleurs que, depuis l'achèvement du présent travail, l'un de nous, en collaboration avec M. V. Cerchez (15) a trouvé dans l'acide hydantoïne-3-acétique un excellent réactif pour obtenir des dérivés cristallisés des pyrazolines.

N° 65. — Sur quelques pyrazolines et leurs dérivés; par M. R. HEILMANN.

(22.3.1929).

Les pyrazolines que nous allons décrire sont celles d'isoalcoylidène-acétones répondant à la formule générale R_{iso}-CH=CH-CO-CH^3, cétones que nous avons préparées de deux manières différentes :

1° Soit par la réaction brutale qui s'effectue lorsqu'on agite le mélange : aldéhyde, acétone et soude en solution aqueuse à 10 0/0 (1);

2° Soit par le procédé de MM. Grignard et Dubien (2), procédé qui est bien supérieur au précédent et qui consiste à préparer d'abord le cétol R_{iso}-CHOH-CH^2-CO-CH^3 au sein d'un dissolvant

(15) R. Locquin et V. Cerchez, *C. R.*, 1929, t. **188**, p. 178.

(1) Nous nous sommes, dans ce cas, conformés aux indications données par Léser, *Bull. Soc. chim.*, 1897, t. **17**, p. 108, à propos de l'iso-amylidène-acétone, ainsi que par Barbier et Bouveault, pour la préparation de la même cétone, de l'isobutylidène- et de la propylidène-acétones, *C. R.*, 1895, t. **120**, p. 1270.

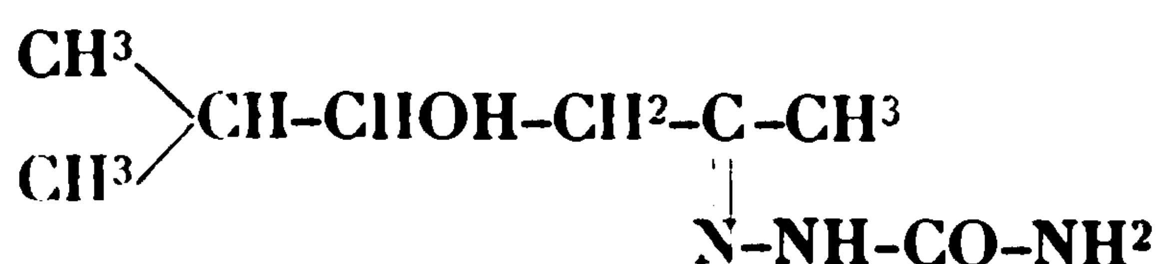
(2) Grignard et Dubien, *Ann. Chim.*, 1924, t. **11**, p. 289.

qui en réalise l'extraction continue et à déshydrater ensuite ce cétol par exemple au moyen de l'iode (3).

Aussi, ayant besoin de quantités importantes d'isobutylène- et d'isoamylidène-acétones, est-ce à cette dernière méthode que nous avons, en définitive, eu recours exclusivement. Nous avons ainsi préparé (4) :

1° *Le cétol de l'isobutylidène-acétone* $(CH^3)^2=CH-CHOH-CH^2-CO-CH^3$, par condensation en milieu éthéré de l'isobutanal avec l'acétone. Ce cétol bout à 90° sous 16 mm.

Sa semicarbazone, non encore décrite :



fond instantanément à 146-147°, après recristallisation dans l'alcool absolu d'où elle se dépose en cristaux grenus.

Trouvé : H 0/0, 9,3; C 0/0, 51,5; N 0/0, 22,8. — Calculé pour $C^8H^{17}O^2N^3$: H 0/0, 9,1 ; C 0/0, 51,3; N 0/0, 22,5.

2° Le *cétol de l'isoamylidène-acétone* $(CH^3)^2=CH-CH^2-CHOH-CH^2-CO-CH^3$ par condensation de l'isovaléral avec l'acétone, toujours au sein de l'éther.

MM. Barbier et Locquin (5) avaient déjà décrit ce cétol comme bouillant à 128-132° sous 15 mm. D'autre part, simultanément à nos travaux et par le procédé de MM. Grignard et Dubien également, M. Pastureau et Mlle Zamenhoff (6) préparèrent ce même cétol qui, selon eux, passerait à la distillation à 75° sous 7 mm., point qui nous parut bien faible.

Effectivement, après plusieurs rectifications soignées, nous avons trouvé comme point d'ébullition du cétol de l'isoamylidène-acétone : 104° sous 17 mm. Même après plusieurs mois, ce cétol reste sensiblement inaltéré et passe exactement au même point à la distillation.

Trouvé : H 0/0, 10,8 ; C 0/0, 66,5. — Calculé pour $C^8H^{16}O^2$: H 0/0, 11,1 ; C 0/0, 66,7.

L'insuffisance du pourcentage d'hydrogène nous a évidemment semblé bizarre; aussi, avons-nous voulu caractériser ce cétol en faisant agir sur lui la semicarbazide.

La *semicarbazone* ainsi préparée :



fond, après recristallisation dans le mélange pétrole-alcool, à 141-

(3) HIBBERT, *Chem. Soc.*, 1915, t. **37**, p. 1755.

(4) Cf., *Bull. Soc. chim.*, P. V. des séances, 1926, t. **39**, p. 833.

(5) BARBIER et LOCQUIN, Congrès pour l'avancement des Sciences, Le Havre, 1914.

(6) PASTUREAU et Mlle ZAMENHOFF, *C. R.*, 1926, t. **182**, p. 325.

142° (au lieu de 139-140° ainsi que nous l'avions précédemment indiqué : *loc. cit.*).

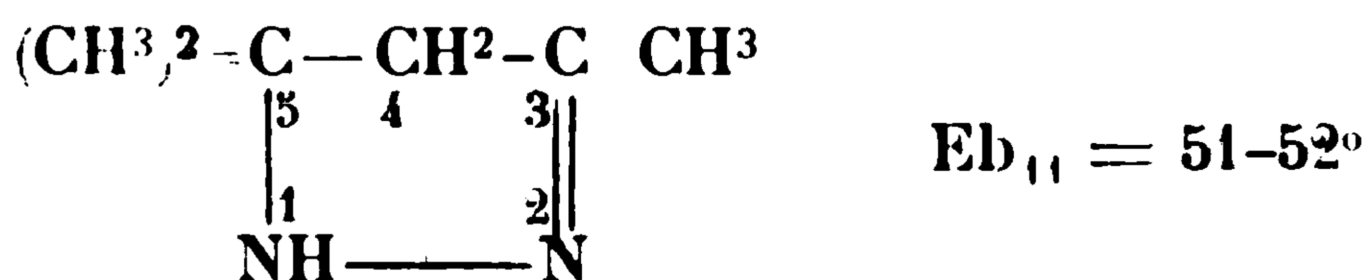
Trouvé : H 0/0, 9,6; C 0/0, 53,7. — Calculé pour $C^9H^{19}O^2N^3$: H 0/0, 9,4; C 0/0, 53,7.

Remarque : L'analyse centésimale des pyrazolines correspondant aux isoalcoylidène-acétones ne fournit pas toujours des résultats extrêmement rigoureux, ce que l'on s'explique aisément si l'on considère qu'au cours même des pesées les pyrazolines subissent en raison de leur extrême altérabilité, un commencement de décomposition avec un léger dégagement gazeux.

De même, l'analyse des dérivés benzènesulfonés et parabromobenzènesulfonés, analyse d'ailleurs malaisée car il faut faire appel à l'emploi du chromate de plomb, présente parfois l'anomalie d'un léger excès de carbone. Là encore cependant les résultats restent probants.

Corps préparés.

Triméthyl-3.5.5-pyrazoline :



Cette pyrazoline, déjà obtenue par Curtius et Wirsing (7), dérive de l'oxyde de mésityle préparé lui-même selon les indications de M. Locquin (8).

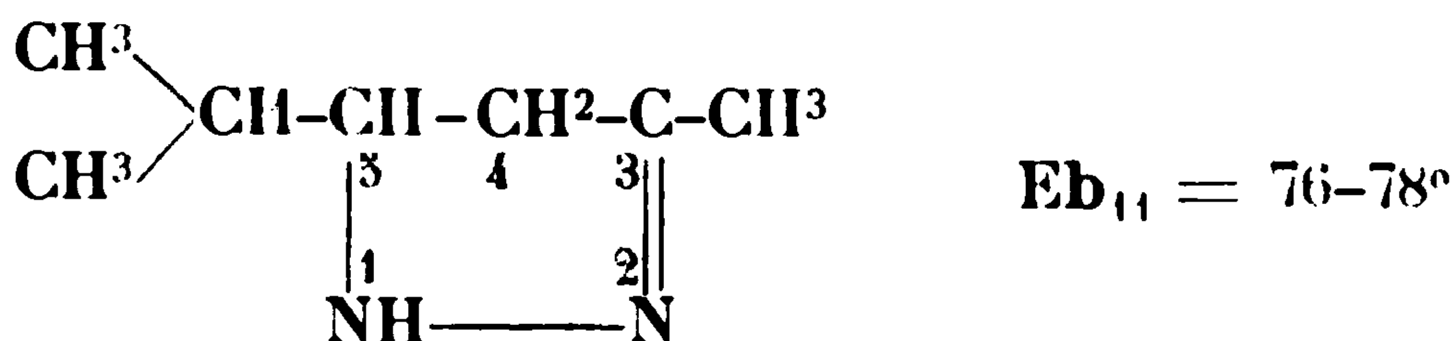
Dérivé benzène sulfoné $C^6H^{11}N^2SO^2C^6H^5$. — Fines aiguilles fondant à 140-141° après cristallisation dans un mélange d'alcool abs. et de pétrole éb. 60-80°.

Trouvé : H 0/0, 6,7; C 0/0, 56,9. — Calculé pour $C^{12}H^{16}N^2O^3S$: H 0/0, 6,4; C 0/0, 57,1.

Dérivé parabromobenzène sulfoné $C^6H^{11}N^2SO^2C^6H^4Br$. — Fond à 122°, après recristallisation dans le mélange pétrole-alcool.

Trouvé : H 0/0, 4,6; C 0/0, 43,5. — Calculé pour $C^{12}H^{15}N^2O^2SBr$: H 0/0, 4,5 ; C 0/0, 43,5.

Méthyl-3-isopropyl-5-pyrazoline.



Dérivée de l'isobutylène-acétone, cette pyrazoline fut déjà pré-

(7) Curtius et Wirsing, *Journ. f. prakt. Ch.*, 1894, t. 158, p. 531-583.
(8) Cf. Locquin, *Ann. Chim.*, 1923, t. 19, p. 32.

parée par Kishner (16) qui signala son altération rapide et l'inflammation à l'air de ses vapeurs dégagées par ébullition.

Trouvé : H 0/0, 11 ; C 0/0, 66,4. — Calculé pour $C^7H^{14}N^2$: H 0/0, 11,1 ; C 0/0, 66,7.

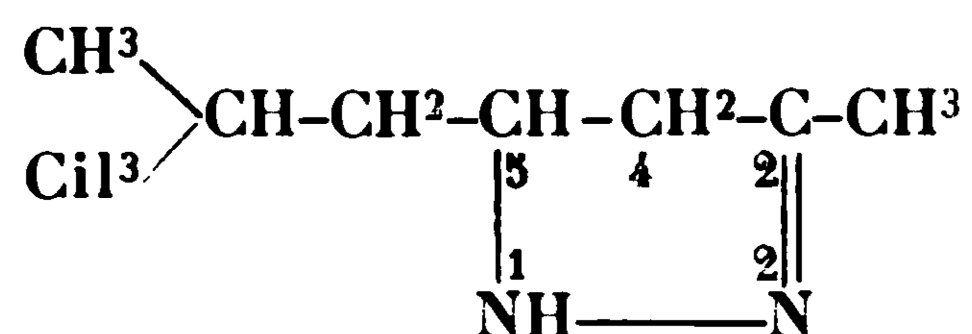
Dérivé benzènesulfoné $C^7H^{13}N^2SO^2C^6H^5$. — Il fond à 109° après recristallisation dans l'alcool méthylique d'où il se dépose en beaux cristaux qui, après séchage à l'étuve, fondent seulement à 114°. On obtient de fines aiguilles brillantes par cristallisation dans le benzène.

Trouvé : H 0/0, 7,1 ; C 0/0, 58,6. — Calculé pour $C^{13}H^{18}O^2N^2S$: H 0/0, 6,8 ; C 0/0, 58,6.

Dérivé parabromobenzènesulfoné $C^7H^{13}N^2SO^2C^6H^4Br$. — Cristaux brillants fondant à 134-135°, après recristallisation dans l'alcool méthylique.

Trouvé : H 0/0, 5,3 ; C 0/0, 45,3. — Calculé pour $C^{13}H^{17}O^2N^2SBr$: H 0/0, 4,9 ; C 0/0, 45,2.

Méthyl-3-isobutyl-5-pyrazoline.



C'est la pyrazoline dérivant de l'isoamylidène-acétone. Elle bout à 91-92° sous 10 mm. et n'a pas encore décrite.

Trouvé : H 0/0, 11,3 ; C 0/0, 68,4 ; N 0/0, 20,6. — Calculé pour $C^8H^{16}N^2$: H 0/0, 11.4 ; C 0/0, 68,6 ; N 0/0, 20.

Dérivé benzènesulfoné $C^8H^{15}N^2SO^2C^6H^5$. — Cristaux durs fondant à 93°, après deux recristallisations successives, l'une dans le mélange pétrole-alcool, l'autre dans l'alcool absolu ; mais ce point s'élève peu à peu, par séjour à l'étuve, jusqu'à 115°, chiffre très voisin de celui trouvé pour le dérivé similaire de la méthyl-3-isopropyl-5-pyrazoline. Mais les deux produits mélangés fondent déjà à 100°.

Trouvé : H 0/0, 7,5 ; C 0/0, 60,4. — Calculé pour $C^{14}H^{20}O^2N^2S$: H 0/0, 7,1 ; C 0/0, 60.

Dérivé parabromobenzènesulfoné $C^8H^{15}N^2SO^2C^6H^4Br$. — Fines aiguilles fondant à 148°, après recristallisation dans l'alcool absolu où elles sont peu solubles.

Trouvé : H 0/0, 5,8 ; C 0/0, 47,2. — Calculé pour $C^{14}H^{19}O^2N^2SBr$: H 0/0, 5,3 ; C 0/0, 46,8.

Ces quelques exemples montrent que les dérivés benzènesulfonés et parabromobenzènesulfonés peuvent, le cas échéant, être utilisés pour la caractérisation des pyrazolines.

Nous verrons dans le mémoire suivant qu'on peut plus avantageusement encore mettre à profit des dérivés d'un autre genre.

(9) Kishner, *J. Soc. Chim. Phys. R.*, 1913, t. 45, p. 987.

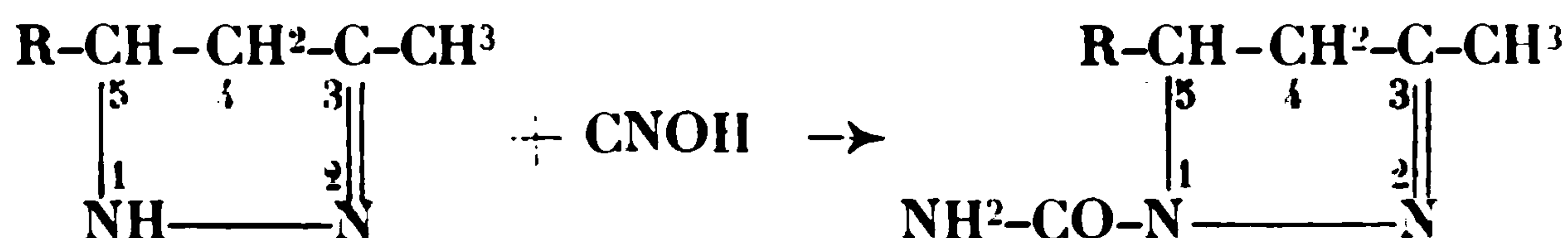
N° 66. — Action du cyanate de potassium en milieu acide sur les pyrazolines. Les urées des pyrazolines; par MM. LOCQUIN et R. HEILMANN.

(22.3.1929.)

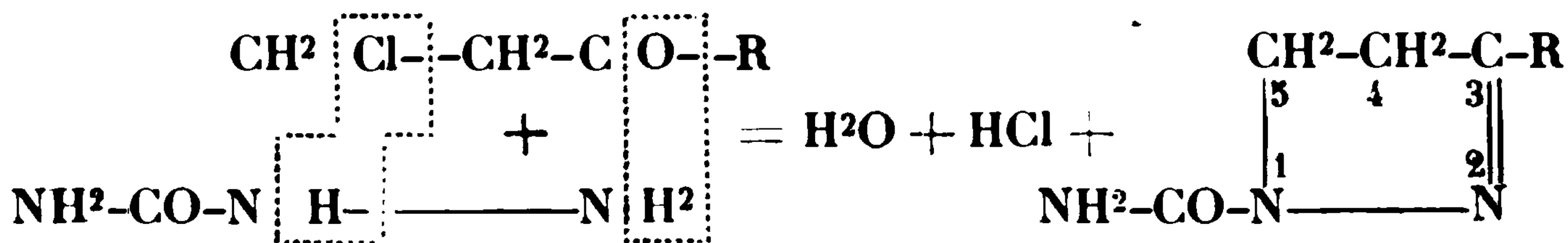
C'est un fait classique que l'action du cyanate de potassium sur les composés aminés conduit souvent à des dérivés cristallisés dont la constitution est celle d'urées complexes qui, dans bien des cas, peuvent servir à la caractérisation des corps aminés initiaux.

Or, jusqu'à nos premières communications à ce sujet (1), on n'avait jamais mentionné qu'elle était la manière dont se comportait ce réactif avec les pyrazolines, bien que l'isocyanate de phényle ait déjà été combiné à certains corps de ce genre par Maire (2), puis par Freudenberg et Stoll (3).

Nous avons constaté que le cyanate de potassium est un des corps auquel on peut le plus avantageusement s'adresser pour caractériser les pyrazolines, en ce sens qu'il fournit normalement et intégralement avec elles des dérivés souvent très bien cristallisés et cela conformément à l'équation générale :



Les composés ainsi obtenus constituent donc des *carbamyl-1-dialcoyl-3.5-pyrazolines*, nouvelle classe de bases triazotées qui diffèrent par le degré de substitution dans le cycle pyrazolinique des carbamyl-1-alcoyl-3-pyrazolines dont Maire (*loc. cit.*) a obtenu quelques termes par action du chlorhydrate de semicarbazide sur les cétones β-chloréthylées :



(1) R. Locquin et R. Heilmann, *C. R.*, 1925, t. 180, p. 1757 et *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. 37, p. 978. Peu de temps après ces publications, M. Auwers et Ottens, *D. ch. G.*, 1925, t. 58, p. 2072-2080 ont signalé que, par action de l'acide isocyanique sur le phényl-3-pyrazol on obtient l'urée correspondante. Plus récemment, MM. Auwers et Heimke *Ann. Chem.*, 1927, t. 458, p. 194 ont également préparé des carbonamides par action du cyanate de potasse sur des chlorhydrates de pyrazolines. Ces auteurs ne semblent pas avoir eu connaissance des resultats auxquels nous étions déjà parvenus.

(2) Maire, *Bull. Soc. chim.*, 1908, t. 3, p. 272-280.

(3) Freudenberg et Stoll, *Ann. Chem.*, 1924, t. 440, p. 38-45.

Pour simplifier les appellations, nous désignerons les nouveaux corps en question sous le nom d'*urées des pyrazolines*.

On les obtient très aisément de la manière suivante : La pyrazoline étant dissoute dans un peu d'acide chlorhydrique étendu bien refroidi ou mieux d'acide acétique glacial (4), on fait tomber par petites portions dans cette dissolution un large excès de cyanate de potassium finement pulvérisé, ce qui produit une effervescence plus ou moins vive.

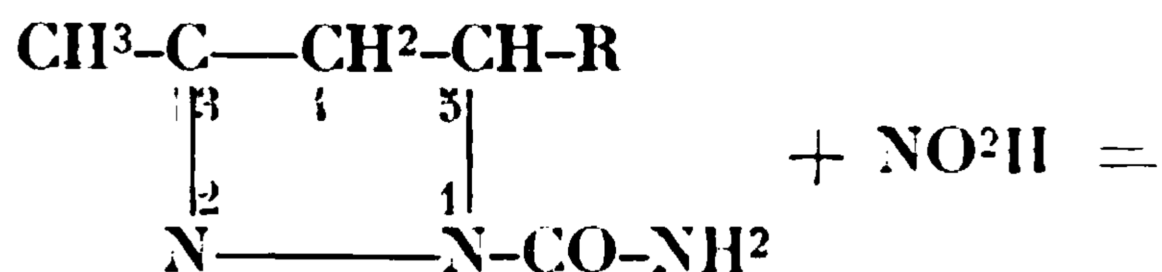
Après un ou deux jours de contact, on alcalinise par addition d'une solution concentrée de carbonate de potassium et on extrait plusieurs fois à l'éther. Les solutions éthérées étant réunies, on les lave avec un peu d'eau et les amène à concentration convenable par évaporation du dissolvant : l'urée se dépose immédiatement en cristaux sensiblement purs. Le seul ennui de ces préparations réside dans la lenteur des décantations.

Les carbamyl-1-dialcoyl-3.5-pyrazolines sont des bases faibles. Quand elles sont solides elles présentent un point de fusion très net, situé dans tous les cas que nous avons étudiés entre 110 et 130°. Très stables à la température ordinaire elles sont susceptibles de distiller dans le vide presque sans décomposition et passent alors de 70 à 90° environ au-dessus de la pyrazoline dont elles dérivent.

Elles fournissent des picrates parfois bien cristallisés et se dissolvent aisément dans les acides moyennement concentrés avec lesquels elles donnent des sels qu'il est d'ailleurs difficile d'isoler à l'état pur.

Quand on les fait bouillir avec un acide étendu tel que l'acide chlorhydrique de densité 1,10, on en régénère les pyrazolines dont elles dérivent et qu'on peut mettre en liberté par neutralisation de la liqueur acide où elles étaient restées en solution.

Sous l'action de l'acide azoteux à la température de 0°, ces mêmes urées sont profondément altérées avec production partielle de carbamazide (5) fondant vers 100° et de la cétone éthylénique à laquelle correspond la pyrazoline fondamentale :



(4) MM. BAILEY et READ, *Am. chem. Soc.*, 1915, t. **37**, p. 1885, ont attiré l'attention sur ce fait que, pour faire agir le cyanate de potassium sur les corps basiques, il est souvent avantageux d'opérer en milieu acétique. Les pyrazolines étant toujours facilement solubles dans les acides, il est indifférent de se placer en milieu hydro-chlorhydrique ou en milieu acétique ; nous avons cependant, en général, utilisé ce dernier mode de dissolution.

(5) La carbamazide fut obtenue pour la première fois dans l'action de l'acide nitreux sur la semicarbazide par THIELE et STANGE. *Ann. Chem.*, 1894, t. **283**, p. 38. Elle fut obtenue plus tard par RUPE et KESSLER (*D. ch. g.* 1909, t. **42**, p. 4503), dans l'action de l'acide nitreux sur la "base de Scholtz" dont il sera question ultérieurement.

$$\overset{N}{\underset{N}{\parallel}}\!\!>N\text{-}CONH^2 + H^2O + CH^3\text{-}CO\text{-}CH{=}CH\text{-}R$$

Quant aux solutions alcalines diluées elles ne provoquent, même à l'ébullition, aucune altération sensible des urées en question :

Celles-ci enfin sont susceptibles d'être acylées et réagissent en particulier, à la température au bain-marie, sur le chlorure de benzoyle en présence de pyridine pour donner des dérivés *dibenzoylés* du type :

```
CH³-C——CH²-CH-R
   ‖3   4   5|
   ‖2       1|        ,COC⁶H⁵
   N————————N-CO-N<
                      `COC⁶H⁵
```

Ces dérivés dibenzoylés sont en générai peu solubles dans l'éther et possèdent des points de fusion élevés.

Corps préparés.

1° *Carbamyl-1-triméthyl-3.5.5-pyrazoline.*

```
(CH³)²=C——CH²-C-CH³
       |5  4  3‖
       |1     2‖
NH²-CO-N———————N
```

Elle s'obtient intégralement à partir de la triméthyl-3.5.5-pyrazoline correspondant à l'oxyde de mésityle.

Cette urée, après recristallisation dans le benzène, fond à 129°, $Eb_{10} = 140\text{-}141°$.

Trouvé : H 0/0, 8,7; C 0/0, 54,2; N 0/0, 27,2. — Calculé pour $C^7H^{13}ON^3$: H 0/0, 8,4 ; C 0/0, 54,2, N 0/0, 27,1.

Dérivé dibenzoylé $C^6H^{11}N^2CON{=}(CO.C^6H^5)^2$. — Il se dépose de l'alcool où il est peu soluble même à chaud, en aiguilles fondant à 176°.

Trouvé : H 0/0, 6,1; C 0/0, 69,3. — Calculé pour $C^{21}H^{21}O^3N^3$: H 0/0, 5,8 ; C 0/0, 69,4.

2° *Carbamyl-1-méthyl-3-isopropyl-5-pyrazoline.*

```
(CH³)²=CH-CH-CH²-C-CH³
          |5  4  3‖
          |1     2‖          Eb₁₁ = 155-157°
   NH²-CO-N———————N
```

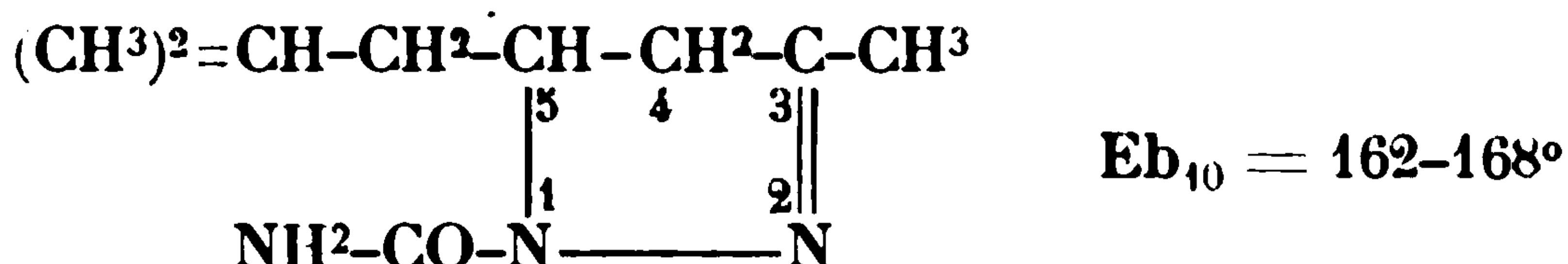
C'est l'urée fournie par la pyrazoline dérivant de l'isobutylidène-acétone. Elle fond à 116-117°, après recristallisation dans le mélange alcool méthylique-éther, d'où elle se dépose en aiguilles brillantes.

Trouvé : H 0/0, 8,9 ; C 0/0, 57 ; N 0/0. 24,7. — Calculé pour $C^8H^{15}ON^3$: H 0/0, 8,9 ; C 0/0, 56,8 ; N 0/0. 24.8.

Dérivé dibenzoylé $C^7H^{13}N^2CON{=}(CO\text{-}C^6H^5)^2$. — Cristaux grenus fondant à 141° après recristallisation dans l'alcool absolu.

Trouvé : H 0/0, 6 ; C 0/0, 69,8. — Calculé pour $C^{22}H^{23}O^3N^3$: H 0/0, 6,1 ; C 0/0, 70.

3° *Carbamyl-1-méthyl-3-isobutyl-5-pyrazoline.*



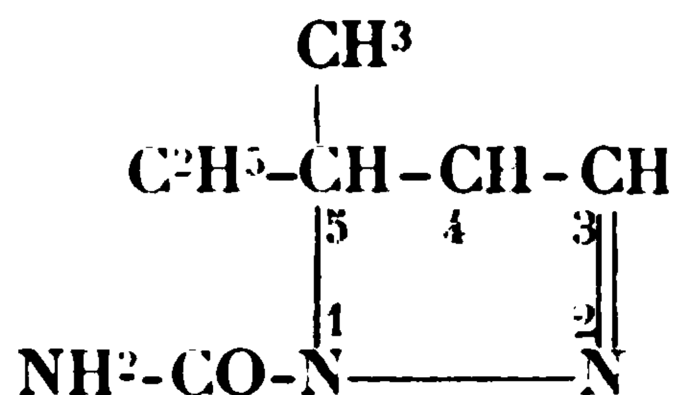
Cette urée qui correspond à la pyrazoline de l'isoamylidène-acétone, fond à 110-111° après recristallisation dans le mélange pétrole-alcool d'où elle se dépose en paillettes.

Trouvé : H 0/0, 9,4 ; C 0/0, 58,9 ; N 0/0, 22,9. — Calculé pour $C^9H^{17}ON^3$: H 0/0, 9,3 ; C 0/0, 59 ; N 0/0, 22,9.

Dérivé dibenzoylé $C^8H^{15}N^2CON{=}(CO.C^6H^5)^2$. — Cristaux grenus fondant, après recristallisation dans l'alcool absolu à 128-129°.

Trouvé : H 0/0, 6,4 ; C 0/0, 70,6. — Calculé pour $C^{23}H^{25}O^3N^3$: H 0/0, 6,4 ; C 0/0, 70,4.

3° *Carbamyl-1-méthyl-4-éthyl-5-pyrazoline.*



Quand on traite l'α-méthyl β-éthylacroléïne $C^2H^5\text{-}CH{=}C(CH^3)\text{-}CHO$ (provenant de la condensation du propanai sur lui-même) par l'hydrazine, on obtient la *méthyl-4 éthyl-5 pyrazoline* (Eb_{10} = 65–70°), fournissant un dérivé *benzène sulfoné* fondant à 118° et une *urée* correspondant à la formule ci-dessus, bouillant de 155 à 160° sous 11 mm. et fondant à 109–110°.

Trouvé 0/0 : C = 53.96 ; H = 8.5 ; N = 27.08. — Calculé pour $C^7H^{13}ON^3$: C = 54.2 ; H = 8.4 ; N = 27.1.

Nous attirons l'attention sur ce fait que les carbamyl-1-dialcoyl-3.5-pyrazolines ont exactement la même composition centésimale que les semicarbazones normales des cétones ou des aldéhydes α.β non saturées auxquelles correspondent les pyrazolines en question, autrement dit, elles sont isomères de ces semicarbazones. Ainsi qu'on le verra dans le mémoire qui va suivre, nous avons à propos de l'urée de la pyrazoline dérivée de l'oxyde de mésityle, utilisé cette observation pour mettre fin à une ancienne controverse et pour établir la constitution du composé en $C^7H^{13}ON^3$ connu sous le nom de « *base de Scholtz* ».

N° 67. — Sur la constitution de la « base de Scholtz » ; par MM. R. LOCQUIN et R. HEILMANN (1).

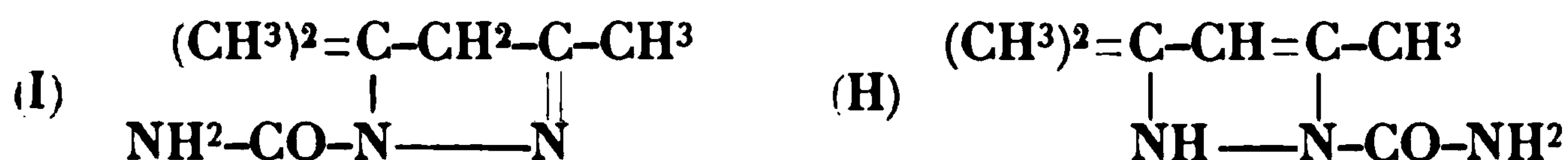
(22.3.1929.)

Il y a déjà plus de trente ans, Scholtz (2) signala que, lorsqu'on la chauffe au-dessus de son point de fusion ou qu'on la distille, on transforme la semicarbazone normale de l'oxyde de mésityle $(CH^3)^2{=}C{=}CH{<}^{CH^3}_{N.NH.CO.NH^2}$ en un corps isomère basique, possédant effectivement la même composition centésimale $C^7H^{13}ON^3$ que la semicarbazone initiale mais bouillant avec décomposition vers 212-213° et fondant déjà à 129°.

C'est précisément cet isomère particulier qui est désigné dans la littérature chimique sous le nom de « *base de Scholtz* ».

Le même auteur, après avoir envisagé l'hypothèse d'une isomérie stéréo-chimique du genre cis-trans, comparable à celle qui existe dans les oximes ou dans les hydrazones, opina pour une isomérie de structure parce que la semicarbazone proprement dite est normalement dédoublée en ses constituants par les acides dilués tandis que le corps fondant à 129° ne donne rien de semblable.

Quelque temps après, Harriès et Kaiser (3) constatèrent que la base de Scholtz peut prendre naissance directement dans l'action du chlorhydrate de semicarbazide sur l'oxyde de mésityle et qu'elle accompagne alors la semicarbazone normale dont le point de fusion est situé, non pas à 156° ainsi que l'avait cru Scholtz, mais bien à 162-164° (4) après purification convenable. Ils émirent en outre l'opinion, qu'étant donnée sa grande stabilité, la base de Scholtz dont ils obtinrent un picrate fondant à 136-137°, possédait vraisemblablement l'une ou l'autre des deux structures cycliques ci-dessous :



mais ils ne purent préciser davantage.

Rupe (5) qui, avec plusieurs élèves, s'occupa beaucoup de l'action de la semicarbazide sur les cétones α.β non saturées, observa qu'au contact d'un grand excès de semicarbazide l'oxyde de mésityle peut fournir une disemicarbazone, ou plus exactement, une semicarbazido-semicarbazone fondant avec décomposition vers 220°.

(1) R. Locquin et R. Heilmann, *C. R.*, 1925, t. 180, p. 1759.
(2) Scholtz, *D. ch. G.*, 1896, t. 29, p. 610.
(3) Harbriès et Kaiser, *D. ch. G.*, 1896, t. 32, p. 1338.
(4) C'est également ce dernier point que nous avons observé.
(5) Rupe et Schlochoff, *D. ch. G.*, 1903, t, 36, p. 4377. — Rupe et Hinterlach, *D. ch. G.*, 1907, t. 40, p. 4766. — Rupe et Kessler, *D. ch. G.*, 1909, t. 42, p. 4503.

$$(CH^3)^2=C(NH-CO-NH-NH^2)-CH^2-C(=N-NH-CO-NH^2)-CH^3$$

et que celle-ci chauffée avec de l'eau fournit la base de Scholtz que l'acide nitreux scinde en oxyde de mésityle et carbamazide

$$\left.\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}\right\rangle N-CO-NH^2.$$

Enfin, Wilson et Heilbron (6) ont relaté que la semicarbazone normale de l'oxyde de mésityle (P. F. 162-164°) qu'ils appellent semicarbazone α, se transforme sous l'action des rayons ultra-violets en une semicarbazone isomère β qui fond à 133-134°. Ces deux dérivés sont facilement hydrolysés par les acides dilués avec régénération d'oxyde de mésityle, et quand on les chauffe au-dessus de leurs points de fusion, ils conduisent l'un et l'autre à l'isomère cyclique stable fondant à 129°, c'est-à-dire à la base de Scholtz.

La constitution de celle-ci était néanmoins restée indéterminée en dépit des nombreuses expériences qu'avait suscitée l'explication du processus de sa formation. Les résultats que nous avons exposés dans le mémoire précédent lèvent cette incertitude.

En effet, quand par action du cyanate de potassium en milieu acide sur la triméthyl-3.5.5-pyrazoline dérivant de l'oxyde de mésityle, nous avons obtenu l'urée correspondante ou *carbamyl-1-triméthyl-3.5.5-pyrazoline* :

$$\begin{matrix}(CH^3)^2=C & -CH^2- & C-CH^3\\ |^{5} & ^{4} & ^{3}\|\\ |_{1} & & _{2}\|\\ NH & \text{———} & N\end{matrix} \quad + CNOH \quad \rightarrow \quad \begin{matrix}(CH^3)^2=C & -CH^2- & C-CH^3\\ |^{5} & ^{4} & ^{3}\|\\ |_{1} & & _{2}\|\\ NH^2-CO-N & \text{———} & N\end{matrix}$$

laquelle bout à 140-141° sous 10 mm. et fond à 129°, notre attention fut attirée par ce fait que cette urée avait exactement la même composition centésimale ($C^7H^{13}ON^3$) et aussi le même point de fusion que la base de Scholtz.

Devant cette double coïncidence, il nous vint immédiatement à l'esprit que la base en question n'était autre que la carbamyl-1-triméthyl-3.5.5-pyrazoline et nous avons immédiatement effectué des expériences pour contrôler cette induction.

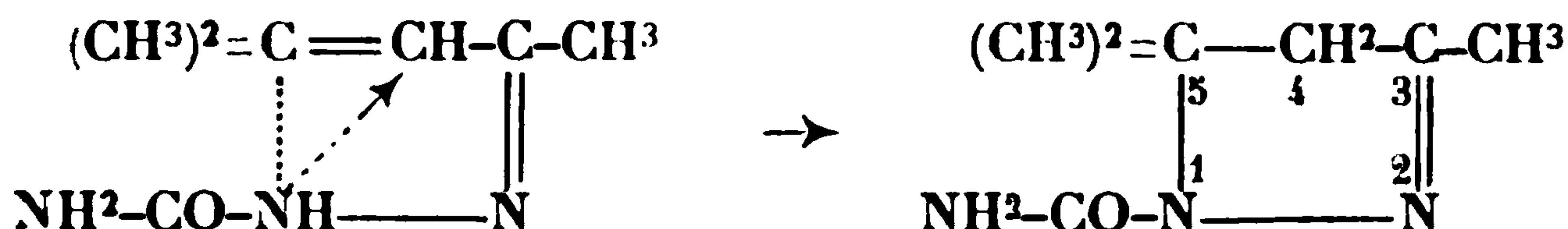
Il nous a été ainsi donné de vérifier que notre urée possédait toutes les propriétés physiques et chimiques connues de la base de Scholtz. Entre autres, de même que cette dernière elle donne un picrate fondant à 136-137° et se dédouble en oxyde de mésityle et carbamazide sous l'action de l'acide nitreux.

Pour ne laisser subsister aucun doute, nous avons enfin spécialement préparé la base de Scholtz selon le procédé indiqué par cet auteur, c'est-à-dire par distillation de la semicarbazone normale de l'oxyde de mésityle et nous avons constaté qu'il y avait identité absolue entre cette base et notre urée. En particulier, le point de fusion du mélange des deux corps reste complètement inchangé.

(6) WILSON et HEILBRON, *Chem. Soc.*, 1913, t. 103, p. 377.

Il est donc certain que la carbamyl-1-triméthyl-3.5.5-pyrazoline et la base de Scholtz ne forment qu'un seul et même corps dont la constitution se trouve ainsi parfaitement établie.

Quant à la production de la dite base dans l'action de la semicarbazide sur l'oxyde de mésityle, elle s'explique aisément par une cyclisation de la semicarbazone normale qui prend préalablement naissance :



Des deux formules proposées par Harriès et Kaiser pour la base de Scholtz c'est donc la première seule qu'il convient de conserver.

Remarque. — Heilbron et Wilson (7) qui ont pu isoler trois véritables semicarbazones (α, β, γ) sur les quatre théoriquement possibles de la phénylstyrylcétone ont fait remarquer que ces trois semicarbazones donnent sous l'action de la chaleur un même isomère fondant à 189° et possédant tous les caractères d'une base. Il est vraisemblable que la structure générale de ce corps rappelle celle de la base de Scholtz et l'on se trouve ainsi amené à conclure que nos déductions relatives à la constitution de cette dernière revêtent une portée générale dépassant le cas particulier de la triméthyl-3.5.5-pyrazoline.

(Laboratoire de Chimie générale
Faculté des Sciences de Lyon.)

N° 68. — Contribution au dosage quantitatif de l'azote dans les substances organiques d'après la méthode de Dumas : par M. Ivan MAREK, en collaboration avec MM. KRAJCINOVIC et G. ZALJESOV.

(21.1.1929).

L'amélioration de la méthode de Dumas s'est produite parallèlement avec le perfectionnement de l'analyse élémentaire du carbone et d'hydrogène.

Dennstedt a réalisé une économie dans le chauffage des tubes de telle manière qu'il a réduit le nombre des becs de gaz à quatre, et c'est ainsi que le tube lui-même est à l'abri d'un chauffage trop élevé et inutile. Il a simplifié le remplissage du tube de manière qu'on n'est pas obligé de vider une partie de l'oxyde de cuivre dans le tube, mais on oxyde cette partie qui est partiellement réduite, dans le tube lui-même, par un courant d'air. Dennstedt recommande que la substance soit pesée dans une petite nacelle en cuivre et mêlée dans celle-ci avec CuO en poudre. Il a remarqué que cette

(7) Heilbron et Wilson, *Chem. Soc.*, 1912, t. 101, p. 1482.

TABLEAU DES ANALYSES.

N°	Substance	N°	Poids de substance	Durée de l'analyse en minute	Trouvé 0/0	Calculé 0/0	Différence
1	Acide anthranilique NH^2-C^6H^4-CO^2-H	1	0.1559	25	10.34	10.24	+ 0.10
		2	0.1337	25	10.22	10.24	— 0.02
		3	0.1132	22	10.22	10.24	— 0.02
2	Diphénylamine C^6H^5-NH-C^6H^5	1	0.2308	35	8.24	8.28	— 0.04
		2	0.1510	35	8.24	8.28	— 0.04
		3	0.1273	35	8.26	8.28	— 0.02
		4	0.2325	45	8.34	8.28	+ 0.06
		5	0.1856	40	8.31	8.28	+ 0.03
		6	0.2578	45	8.22	8.28	— 0.06
3	Azobenzène C^6H^5-N=N-C^6H^5	1	0.1006	30	15.43	15.38	+ 0.05
		2	0.1290	30	15.19	15.38	— 0.19
		3	0.0951	30	15.36	15.38	— 0.02
4	Benzamide C^5H^5-CO-NH^3	1	0.1595	25	11.57	11.57	0.00
		2	0.1481	25	11.58	11.57	+ 0.01
		3	0.1310	25	11.49	11.57	— 0.08
		4	0.1686	40	11.55	11.57	— 0.02
5	Oxalate acide de heptyl-1-β-hydroxyl-amine $(C^3H^7)^2$-CH-NHOH-$C^2H^2O^4$	1	0.1291	30	6.27	6.33	— 0.06
		2	0.0992	35	6.43	6.33	+ 0.10
6	Toluène nitré CH^3-C^6H^4-NO^2	1	0.2348	40	10.17	10.24	— 0.07
		2	0.1883	35	10.15	10.24	— 0.09

N°	Substance	N°	Poids de substance	Durée de l'analyse en minute	Trouvé 0/0	Calculé 0/0	Différence
7	Chlorhydrate de quinine $C^{20}H^{24}O^{2}N^{2}$–HCl + 2$H^{2}O$	1	0.1551	35	7.19	7.08	+ 0.11
		2	0.0880	30	7.19	7.08	+ 0.11
		3	0.1024	35	7.12	7.08	+ 0.04
		4	0.0902	40	7.18	7.08	+ 0.10
8	Thiocarbamide $CH^{4}SN^{2}$	1	0.0710	40	36.85	36.86	— 0.01
		2	0.0783	30	36.81	36.86	— 0.05
9	Chlorhydrate de pipéronyl-β-hydroxylamine $C^{16}H^{16}O^{5}NCl$	1	0.1588	40	4.11	4.14	— 0.03
		2	0.1916	40	4.10	4.14	— 0.04
10	Diméthylglyoxime $C^{4}H^{8}O^{2}N^{2}$	1	0.2083	30	24.05	24.13	— 0.08
		2	0.1806	30	24.22	24.13	+ 0.09
11	Benzanilide $C^{13}H^{11}ON$	1	0.1951	40	7.14	7.11	+ 0.03
		2	0.2029	40	7.07	7.11	— 0.04
12	Diphénylurée $C^{13}H^{12}ON^{2}$	1	0.1408	40	13.15	13.21	— 0.06
		2	0.1465	30	13.39	13.21	+ 0.13
		3	0.1143	30	13.38	13.21	— 0.17
		4	0.1327	40	13.30	13.21	— 0.09
13	Dinitrobenzène $C^{6}H^{4}O^{4}N^{2}$	1	0.1316	45	16.69	16.66	+ 0.03
		2	0.1318	45	16.66	16.66	0.00
14	Aminoazobenzène $C^{12}H^{11}N^{3}$	1	0.0919	35	21.39	21.32	+ 0.07
		2	0.0836	40	21.43	21.32	+ 0.11
15	Chlorhydrate de caféine $C^{8}H^{10}N^{4}O^{2}$–HCl	1	0.0944	40	24.33	24.34	— 0.01
		2	0.0687	40	24.38	24.34	+ 0.04
		3	0.0752	40	24.44	24.34	+ 0.10

quantité d'oxyde de cuivre en poudre suffit quelquefois pour l'oxydation de la substance.

Pregl, qui a appliqué la méthode de Dumas à la micro analyse affirme que l'oxyde de carbone sous l'influence de la température se dissocie partiellement dans le tube à combustion et qu'un équilibre entre CO^2, CO et O^2 s'établit. Il faut par conséquent modérer la vitesse du courant de gaz carbonique, parce que le CO qui se produit n'a pas assez de temps pour être oxydé si le courant du gaz carbonique est rapide.

Tous les auteurs confirment unanimement les difficultés du dosage d'azote d'après la méthode de Dumas à cause de l'imposssibilité d'éliminer les dernières traces de l'air du tube à combustion et c'est pour cette raison que les résultats obtenus sont toujours trop forts.

La cause principale en est le fait que l'oxyde de cuivre que l'on emploie pour remplir le tube à combustion contient un très grand nombre de pores, dont on ne peut éliminer jamais entièrement les dernières traces d'air à l'aide du courant d'acide carbonique.

Les derniers travaux de Böck et Beaucourt (1) confirment aussi ce fait.

La modification principale que j'ai fait dans la simplification d'appareil pour le dosage de l'azote concerne le tube à combustion (Fig. 1. et 2.). La quantité d'oxyde de cuivre, qui remplit ordinairement la plus grande partie du tube à combustion, est réduite à un morceau enroulé de toile de cuivre oxydé de 10 cm de longueur, qui se trouve en II. L'extrémité droite du tube en III est bouchée par une toile enroulée de cuivre réduit.

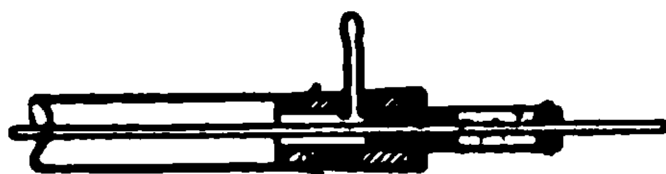


Fig. 1.

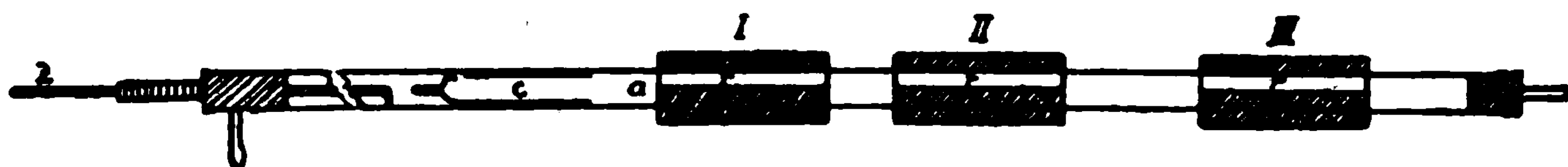


Fig. 2.

Les deux toiles sont enveloppées de lil d'amiante; de telle manière qu'elles bouchent étroitement le tube et forcent le courant gazeux de passer l'intérieur des toiles; en même temps ils empêchent le contact immédiat entre les toiles et le verre du tube.

Dans la zone de chauffage I se fait la combustion de la substance qui se trouve dans une nacelle de porcelaine où elle est mélangée avec CuO en poudre. La nacelle est placée dans un petit tube en verre C, qui est ouvert à la partie antérieure et qui, à son extrémité postérieure a une petite ouverture qui permet au courant de gaz carbonique d'entrer à l'intérieur du tube.

(1) *Mikrochemie* 7./1928./IX. 69.

Le chauffage s'effectue par le courant électrique. Les éléments dn tube à combustion I, II et III sont enroulés de fil de nichrome isolé et calorifugé extérieurement par une épaisseur de carton d'amiante. Les isolements n'entourent pas complètement le tube, on ménage des fenêtres qui laissent voir la combustion et les toiles métalliques.

On peut régler la combustion à l'aide de la tige de laiton z; on fait avancer le tube à substance c vers la région chauffée on s'en approche d'autant moins que la substance est plus volatile.

Au commencement d'une analyse nouvelle il faut, si nécessaire, faire l'oxydation de la toile II par un courant d'oxygène et la réduction de la toile III par un courant d'hydrogène en chauffant seulement la région correspondante. D'après notre expérience la toile de cuivre réduite peut servir pour beaucoup d'analyses sans necessité de la réduire.

On obtient le gaz carbonique en faisant agir de l'acide chlorhydrique sur du marbre dans un appareil (fig. 3.) que j'ai décrit antérieurement (2).

On peut éliminer l'air qui se trouve dissous dans l'acide chlorhy-

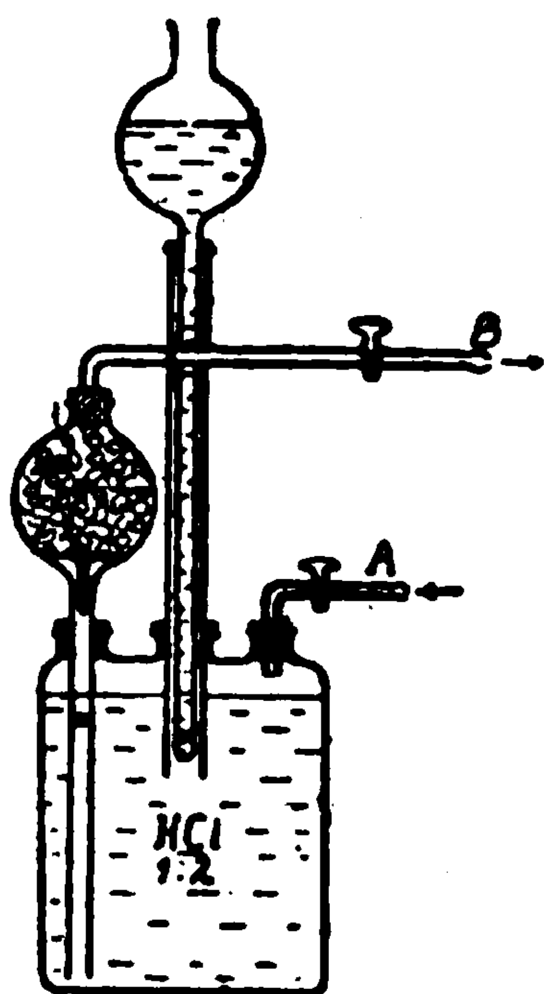


Fig. 3.

drique en y jetant 2 ou 3 morceaux de marbre Les petits morceaux du marbre destinés au remplissage du générateur ont été lavés préalablement à l'acide chlorhydrique dilué et ont ensuite été cuits dans l'eau pour éliminer l'air qui se trouve dans les pores.

L'absorption du gaz carbonique est faite par la potasse à 50 0/0.

Les substances sulfurées ou halogénées peuvent être dosées dans le même tube. mais dans ce cas on place à l'orifice du tube à substance et entre la zone I et II un bouchon en laine d'argent, qui retient le soufre et les halogènes.

La marche de l'opération est executée à la manière ordinaire.

Le chauffage du tube à combustion est très économique, mais l'avantage principal de cet appareil modifié consiste en ce qu'il y a

(2) *Z. f. analyt. Ch.* t. 52./1913./p. 419.

moins de pores où l'air pourait être retenu et par conséquent les résultats obtenus sont plus précis et en même temps la marche de l'opération est simplifiée.

La précision des résultats qu'on peut obtenir par cet appareil est bien évidente dans le tableau des analyses que nous avons faites (p. 556 et 557). Mes assistants, M. Krajcinovic et Zaljesov, ont exécuté tous les analyses et je les remercie pour ce service qu'ils m'ont rendu.

(Institut de Chimie Organique de l'Université
de Zagreb, Yougoslavie.)

ERRATA

T. **45**, p. 234, ligne 18.

Au lieu de : $[IrPy^2Cl^4]^3[IrCl(NH^3)^3(H^2O)Py^2]$.

Lire : $[IrPy^2Cl^4]^3[Ir(NH^3)^3(H^2O)Py^2]$.

T. **45**, p. 244, ligne 9.

Au lieu de : puis avec de l'eau et de l'éther.

Lire : puis avec de l'alcool et de l'éther.

T. **45**, p. 245. ligne 15.

Au lieu de : 27.69.

Lire : 26.69.

L'HYDROLYSE DES SELS COMPLEXES

Conférence faite devant la Société chimique de France, le 22 mars 1929,

Par M. G. URBAIN,

Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris..

Monsieur le Président,

Mesdames, Messieurs,

En chimie minérale nous avons assisté dans ces 20 dernières années à un mouvement qui rappelle par son ampleur celui qui fut déterminé, il y a un demi-siècle, en chimie organique par la renaissance de la théorie atomique.

C'est à une théorie de valence que la chimie des sels complexes doit ses rapides progrès, comme c'est à une théorie de valences que la chimie organique a dû les siens. Alfred Werner, inventeur de la coordination des complexes est comparable à Kékulé, inventeur de la quadrivalence du carbone et de l'hexagone benzénique.

La théorie de la coordination est aujourd'hui classique et suffisamment familière à tous les chimistes pour qu'il ne soit pas nécessaire d'en rappeler les principes.

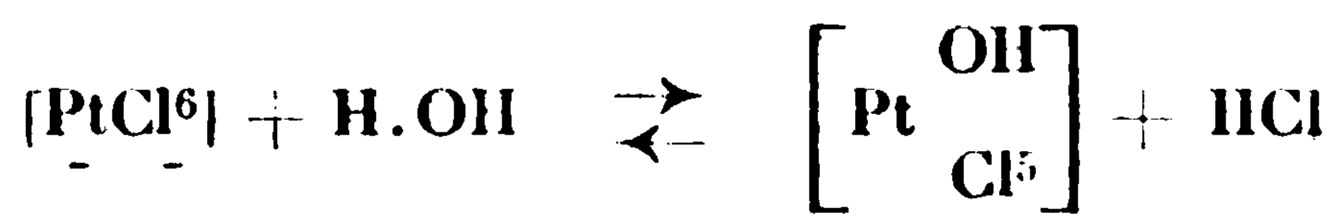
Complexes parfaits et complexes imparfaits. — Il y a déjà longtemps, j'ai eu, ici même, l'occasion de dire ce que j'en pense : La théorie de Werner est excellente à la condition d'en éviter outrancièrement la généralisation. En effet, elle considère un cas limite ; celui des *complexes parfaits*. Ce qui caractérise ces sels privilégiés c'est que le groupement complexe y forme un bloc solide, résistant à l'action désintégrante de l'eau, c'est-à-dire à l'hydrolyse. Vous savez que tout complexe peut, conformément à l'ancienne doctrine dualistique, être représenté par une formule de sel double.

C'est ainsi que le platichlorure de potassium qui, en notation unitaire ionique moderne, se formule $[PtCl^6]K^2$ peut être considéré comme le chlorure double de platine et de potassium, c'est-à-dire se formuler $PtCl^4,2KCl$.

La formule des sulfates avait connu les mêmes péripéties historiques : le sulfate de potassium qui se formulait jadis, SO^3, K^2O s'est formulé depuis SO^4K^2, soit en notation ionique, $[SO^4]K^2$.

Il est clair que si $[PtCl^6]^{--}$ est un ion complexe, il en est de même de $[SO^4]^{--}$. Seulement $[SO^4]^{--}$ est un complexe parfait, absolument

incapable de se laisser entamer par l'eau; alors que $[PtCl^6]^{--}$ est le siège d'une hydrolyse légère, mais nullement négligeable, qui se traduit par la substitution d'hydroxyles aux chlores, lesquels sont libérés pour former de l'acide chlorhydrique :



Si la dissociation électrolytique, telle que l'a conçue primitivement Arrhénius, est le premier stade de la désintégration de la molécule saline en solution, l'hydrolyse en est le second; et ses ravages, peu sensibles dans le cas des complexes voisins de l'état parfait, deviennent considérables dans le cas des corps considérés encore aujourd'hui comme des sels doubles.

En chimie organique on désigne communément aujourd'hui du nom de complexes des combinaisons moléculaires fragiles auxquelles on réserve des représentations dualistiques. En chimie minérale le terme de sels doubles est réservé aux combinaisons moléculaires fragiles, et l'on réserve le terme de complexes aux combinaisons moléculaires robustes dans lesquels les constituants primitifs sont dissimulés.

L'emploi du terme « complexe » dans deux branches distinctes de la chimie est contradictoire — ce qui est évidemment regrettable. — Dans les combinaisons de molécules salines la dissimulation est plus ou moins relative, et toujours liée au degré d'hydrolyse.

Si l'hydrolyse est nulle, comme c'est le cas pour les ions sulfuriques la dissimulation est complète. On ne décèle, en effet, dans l'ion $(SO^4)^{--}$ ni ion oxygène, ni ion soufre :

Si l'hydrolyse est partielle, comme c'est le cas pour l'ion $\left[Cr \begin{matrix} Cl^2 \\ (OH^2)^4 \end{matrix}\right]^{+}$, la dissimulation du chlore est seulement partielle.

Si l'hydrolyse est profonde, comme c'est le cas pour l'ion $(MgCl^3)^-$ du chlorure double de magnésium et de potassium. la dissimulation du chlore est pratiquement nulle. Tous les degrés d'hydrolyse sont possibles, et partant tons les degrés de dissimulation. Il n'y a donc entre les corps appelés sels doubles et les corps appelés sels complexes aucune délimitation justifiant cette différence de terminologie. Il est clair, d'autre part, qne l'hydrolyse, responsable du degré de dissimulation, est sans rapport nécessaire avec la structure de la molécule. Les platichlorures, où la dissimulation peut être considérée comme pratiquement totale, ont la même structure que les stannichlorures où la dissimulation est pratiquement nulle. Les premiers sont appelés complexes et les seconds sels doubles ou combinaisons moléculaires; et il faut conclure que ces distinctions, si elles ne sont pas sans valeur, n'ont pas de rapport nécessaire avec la structure.

L'identité de structure ressort ici de l'association de deux caractères : analogie de composition chimique et identité de forme cristalline. Il a toujours été admis, et on ne peut guère le contester, que ce double caractère impose l'identité des structures. En définitive, il semble bien que toute combinaison moléculaire, qu'elle soit robuste ou fragile peut — je dirai même doit — être désignée du nom de complexe. Il paraît suffisant, pour caractériser l'aptitude à l'hydrolyse, c'est-à-dire pour distinguer les degrés de dissimulation des constituants simples, d'adjoindre des qualificatifs au terme de complexe : complexe parfait ou complexe robuste, complexe imparfait ou complexe fragile.

L'hydrolyse des sels simples. — Il est bien connu que les sels simples, non moins que les sels complexes, peuvent être le siège de phénomènes d'hydrolyse.

Le cas des sels simples est classique. L'eau décompose la plupart des sels simples en acides et en bases. La formation de sels basiques ou de sels acides n'intervient qu'à titre de cas spéciaux relatifs aux bases ou aux acides polyvalents.

Il suffit pour qu'un sel simple s'hydrolyse qu'il dérive de l'union d'un acide fort avec une base faible ou d'un acide faible avec une base forte. Dans le premier cas, la solution du sel présente une réaction acide, dans le second une réaction alcaline.

Comme il existe tous les degrés dans la force des acides et des bases, il y a tous les degrés dans l'hydrolyse des sels simples. Elle peut varier de zéro à l'infini. C'est ainsi que l'hydrolyse des sels alcalins d'acides forts est nulle. Une hydrolyse modérée est toujours limitée par un équilibre. Mais une hydrolyse infinie se présente comme irréversible, violente et parfois de caractère explosif, comme c'est le cas de l'action de l'eau sur certains carbures et azotures métalliques.

L'acétylène et l'ammoniac qui résultent, en effet, de l'hydrolyse de ces derniers corps avaient bien leur hydrogène remplacé par un métal, ce qui, conformément à une définition classique, permettrait de les considérer comme des acides, mais vous conviendrez aisément qu'à titre d'acides, ils ont atteint l'extrême degré de la faiblesse. Il paraît même assez paradoxal de considérer l'acétylène et surtout l'ammoniac comme des acides. Aussi, à l'idée d'acide faible et de base faible, paraît-il convenable de substituer une autre idée. Celles d'électronégativité et d'électropositivité sont satisfaisantes à cet égard. On peut admettre que dans les sels simples et, d'une manière plus générale, dans les composés simples, l'hydrolyse est affaire d'électropositivité ou d'électronégativité de radicaux pouvant à la rigueur jouer le rôle d'ions. L'ionisation peut être, en effet, considérée comme une question de plus ou de moins que favorisent et la dilution et l'élévation de température, comme c'est le cas pour l'hydrolyse.

L'hydrolyse dans les sels simples résulterait alors soit de la faible électropositivité des ions positifs, soit de la faible électronégativité des ions négatifs, et *a fortiori* de la faiblesse des deux sortes d'ions lorsqu'ils sont associés.

Classer les acides d'après leur force, c'est au moins approxima-

tivement les classer d'après l'électronégativité de leurs anions. De même classer les bases d'après leur force, c'est au moins approximativement les classer d'après l'électropositivité de leurs cations. Je dis approximativement parce que les deux classifications ne coïncident pas tout à fait. Mais nous sommes accoutumés de nous satisfaire, faute de mieux, d'approximations, laissant à nos successeurs le soin d'introduire une précision rigoureuse dans nos ébauches.

Classification électrochimique. .— Je ferai remarquer à ce sujet que l'idée d'électronégativité est couramment utilisée par les organiciens pour rendre compte du caractère acide d'atomes d'hydrogène convenablement situés dans la molécule; et que c'est au degré d'acidité de ces molécules qu'ils mesurent le degré d'électronégativité des radicaux voisins.

En liant ainsi directement l'hydrolyse des composés salins à l'électroaffinité des radicaux, ils donnent de l'électroaffinité une définition qui ne s'identifie pas à celle que donnent les chimistes minéraux, ralliés aux doctrines électrochimiques. Dans la théorie électrochimique moderne, l'électroaffinité représente le travail nécessaire pour débarrasser un ion de sa charge électrique. Ce travail trouve sa mesure en valeur relative dans la force électromotrice de piles où ce phénomène se produit spontanément avec les caractères de la réversibilité. Les électroaffinités constituent alors un système de modules qui permettent de situer chaque ion, suivant des principes simples de hiérarchie, à une place déterminée dans une classification linéaire. C'est la classification électrochimique moderne qui d'ailleurs diffère peu de la classification que Berzelius avait édifiée par pure intuition chimique.

Le progrès a consisté à donner de l'électroaffinité une définition basée sur des mesures précises. C'est de cette électroaffinité là dont nous parlerons exclusivement dans la suite.

La classification électrochimique se présente sous la forme de deux tableaux. L'un fixe la hiérarchie des métaux c'est-à-dire des ions positifs simples. L'autre, fixe la hiérarchie des métalloïdes, c'est-à-dire des ions négatifs simples.

Dans le premier, qui nous intéresse ici plus particulièrement, on trouve en tête les métaux alcalins, puis les métaux alcalino-terreux, puis des métaux comme le fer, l'étain, le zinc, puis l'hydrogène, puis les métaux qui, par électrolyse en solution neutre ou légèrement acide, se déposent plus ou moins facilement à la cathode, et finalement les métaux précieux tels que le platine et l'or.

Tout métal déplace en solution aqueuse et dans leurs sels simples les métaux qui le suivent; c'est ainsi que le zinc déplace l'hydrogène des acides, et le cuivre de ses sels. Non seulement la classification fixe la hiérarchie des substitutions, mais encore la hiérarchie des bases que donnent les métaux, et encore bien d'autres.

Nous sommes là en plein domaine classique et je ne crois pas devoir insister.

On sait encore que l'électroaffinité est fonction de la concentra-

tion des ions considérés. La loi de Nernst, qui régit ce phénomène, s'exprime analytiquement par la relation :

$$e = \frac{RT}{n} \operatorname{Lg} \frac{C_0}{C}$$

e est l'électroaffinité de l'ion considéré dont la valence est n, la température absolue T, et la concentration C. La constante R est celle des gaz parfaits et C_0 une constante d'intégration.

C'est parce que e varie peu avec C que l'on peut parler de hiérarchie des métaux, laquelle n'a de sens précis que si les comparaisons sont faites à la même température et à des concentrations approximativement égales.

Pour $C = o$ $e = \infty$. Ainsi tout ion positif suffisamment dilué prend d'un point de vue électrochimique les propriétés d'un métal alcalin, car son électropositivité admet alors des valeurs élevées.

Ainsi on ne saurait s'en tenir à la classification, qui vise seulement des concentrations normales ; et celle-ci est corrigée dans le sens convenable par la loi logarithmique de Nernst qui domine ces phénomènes.

Hydrolyse des sels complexes. — Comme lés ions simples, les ions complexes peuvent être forts ou faibles. A cet égard les ions complexes parfaits se présentent comme des ions de forte électroaffinité. S'ils sont positifs, ils se rapprochent des métaux alcalins. S'ils sont négatifs ils se rapprochent plus ou moins des halogènes. D'une manière générale ils se comportent comme des ions simples. Ils ont leurs réactions propres, à l'exception de celles de leurs constituants et l'hydrolyse de leurs sels se fait sur le même modèle que l'hydrolyse des sels simples.

Avec les ions complexes imparfaits — ce sont ceux que forment plus spécialement les métaux — tout change.

Dissimulations relatives. — L'hydrolyse se manifeste et peut être révélée par le p_H des solutions. En même temps, aux réactions propres des ions complexes partiellement entamés, se superposent plus ou moins les réactions de leurs constituants, et spécialement celles des ions simples plus ou moins masqués qui en font partie intégrante.

Les dissimulations sont d'ailleurs relatives, car elles dépendent du choix des réactifs. Ceux-ci présentent, en effet, des sensibilités très inégales qui tiennent, pour la formation des précipités, à la solubilité plus ou moins grande de ceux-ci, et pour l'intensité des colorations à la valeur des constantes dont dépend la limitation des réactions d'équilibre. Les réactifs sensibles trahissent la présence d'ions simples résultant de la désintégration de l'ion complexe alors que les réactifs peu sensibles ne la trahissent pas.

C'est ainsi que M. Pascal a signalé que le citrate ferrique ammoniacal donne un précipité avec le sulfhydrate et avec la soude, alors qu'il ne manifeste de réaction ni avec le ferrocyanure, ni avec le sulfocyanure.

Ainsi le fer est partiellement masqué dans le citrate ferrique ammoniacal. M. Pascal a montré que les changements de propriétés

magnétiques des ions dissimulés vont de pair avec les changements de propriétés chimiques. Il en est d'ailleurs de même de toutes les propriétés physiques additives.

Sels doubles. — Avec les complexes considérés comme sels doubles, les réactions des constituants simples apparaissent seules. Les ions complexes pratiquement désintégrés de façon complète n'ont plus de réactions qui leur soit propre. On peut néanmoins démontrer l'existence de ces ions complexes lors de l'électrolyse de ces sels avec diaphragme.

Les nombres de transport, déterminés par la méthode de Hittorf, donnent alors des valeurs anormales qui s'expliquent par l'association d'ions simples avec des molécules entières, c'est-à-dire d'ions complexes.

Le sel double se dissocie de façon pratiquement complète en ses constituants simples en solution.

Mais le phénomène est beaucoup plus compliqué qu'on ne le représente généralement au moyen d'équations exagérément simplifiées dans lesquelles l'eau, agent actif du phénomène ne figure pas :

Exemple :

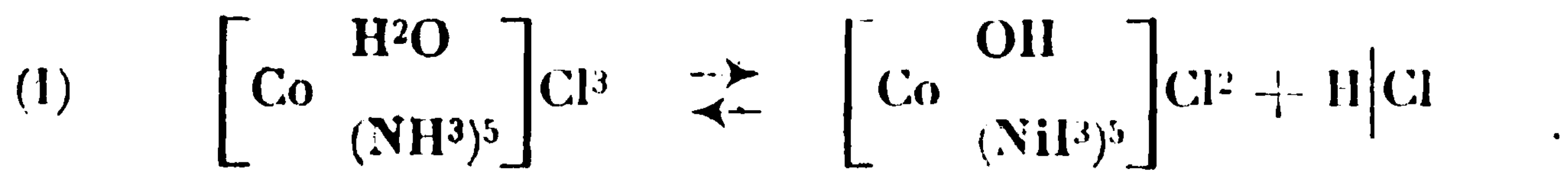


$$SO^4K^2\text{-}(SO^4)^3Al^2 \rightleftarrows SO^4K^2 + (SO^4)^3Al^2$$

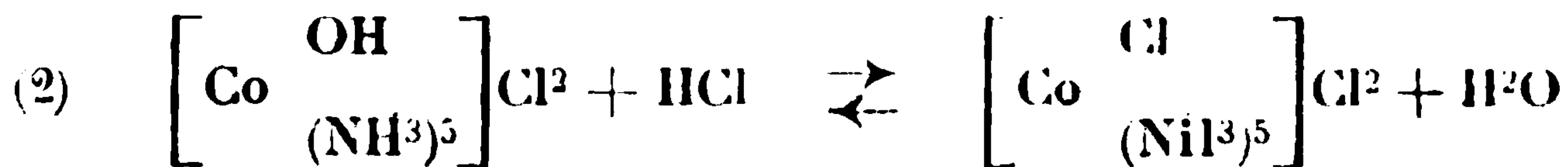
En effet, cette réaction est la conséquence de l'hydrolyse avec libération d'acide sulfurique, dont tout sulfate d'aluminium simple ou complexe, est le siège.

Tout ion simple engagé dans un ion complexe est théoriquement masqué. Mais s'il est libéré par hydrolyse, à la faveur de la formation d'un nouvel ion complexe à fonction aquo ou à fonction hydroxy, il reprend naturellement ses droits d'ion indépendant et donne ses réactions propres. Tous les ions, ou molécules entières, dont était formé l'ion complexe peuvent être libérés, dans des conditions où celui-ci est particulièrement fragile. Cela ne veut pas dire qu'il n'existe pas dans d'autres conditions. A 800° l'acide iodhydrique est pratiquement dissocié de façon complète, et on ne saurait conclure à l'inexistence de cet acide, ou lui attribuer la constitution d'une combinaison moléculaire.

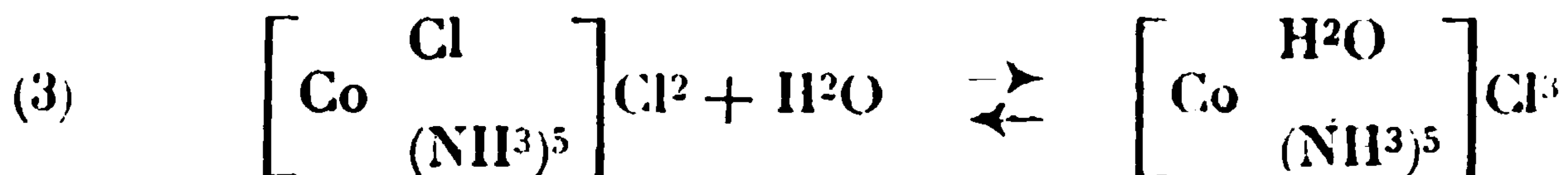
A. Werner a considéré, à juste raison, comme typiques les réactions suivantes :



$$(1)\quad \left[Co\ \begin{matrix}H^2O\\(NH^3)^5\end{matrix}\right]Cl^3 \rightleftarrows \left[Co\ \begin{matrix}OH\\(NH^3)^5\end{matrix}\right]Cl^2 + H|Cl$$



$$(2)\quad \left[Co\ \begin{matrix}OH\\(NH^3)^5\end{matrix}\right]Cl^2 + HCl \rightleftarrows \left[Co\ \begin{matrix}Cl\\(NH^3)^5\end{matrix}\right]Cl^2 + H^2O$$



$$(3)\quad \left[Co\ \begin{matrix}Cl\\(NH^3)^5\end{matrix}\right]Cl^2 + H^2O \rightleftarrows \left[Co\ \begin{matrix}H^2O\\(NH^3)^5\end{matrix}\right]Cl^3$$

Il en résulte que les trois sels — aquo, hydroxy, chloro — coexistent toujours dans les solutions de l'un d'entre eux. Et il semble

bien que le mécanisme de la plupart des substitutions dans les ions complexes que forment les métaux lourds soient contenus en germe dans les équations qui précèdent. Ainsi les substitutions dans les ions complexes ne seraient possibles qu'à la faveur des phénomènes d'hydrolyse; et la théorie d'hydrolyse dominerait toute la chimie si développée aujourd'hui des sels métalliques complexes, à la condition de ne pas perdre de vue qu'une réaction généralisée admet deux limites. A l'une, la réaction est nulle, à l'autre, elle est irréversible et violente; entre les deux, elle est limitée par un équilibre.

L'électroaffinité des ions simples dissimulés dans les ions complexes. — Pour achever ce tableau sommaire il convient de signaler que les réactions d'hydrolyse des ions complexes, sont, d'une façon générale, d'autant plus accentuées que les ions simples constituants sont de plus grande électroaffinité.

C'est ainsi que les sels chloro sont *moins robustes*, c'est-à-dire plus hydrolysables, que les sels *nitro* (nitrites complexes), ou les sels cyano (cyanures complexes) qui sont extrêmement robustes.

C'est exactement le contraire de ce qui se produit pour les sels simples. En effet, les nitrites et les cyanures sont toujours hydrolysés alors que les sels d'acides forts (chlorures, nitrates, etc...), le sont incomparablement moins. Nous avons vu, en effet, que les ions, qui forment des électrolytes forts ont une grande électroaffinité. C'est pourquoi les sels chloro servent volontiers de point de départ pour préparer les complexes nitro et cyano, et, d'une manière générale pour préparer les sels renfermant des ions dissimulés négatifs quelconques. On peut donc admettre comme règle approchée relative aux substitutions — règle indépendante de la loi d'action de masse dont il faut réserver les droits en cas d'équilibre — que dans un ion complexe, un ion faible déplace tout iou plus fort que lui, ou encore que les ions négatifs se déplacent mutuellement à l'intérieur des ions complexes suivant l'ördre inverse de leur électronégativité.

Cette règle comporte d'évidentes réserves, mais quelqu'approchée qu'elle soit, elle peut rendre de bons services, et on est en droit de la considérer comme une première approximation. Cette théorie trouve une base dans la loi de Nernst :

$$e = \frac{RT}{n} \mathrm{Lg} \frac{C_0}{C}$$

dont nous allons envisager quelques conséquences :

Les platocyanures $[Pt(CN)^6]M^2$ sont des complexes parfaits. Leur ion complexe est un bloc solide que l'hydrolyse n'entame pas. Il en résulte qu'aucun ion platine simple n'est libéré dans la solution d'un platocyanure.

Le terme C de la formule de Nernst étant égal à 0, le terme *e* est égal à l'infini. Autrement dit, et abstraction faite des exagérations de la théorie, une tension énorme serait nécessaire pour obtenir à la cathode un dépôt de platine dans l'électrolyse de la solution d'un platocyanure, bien que le platine figure dans la classification

électrochimique, parmi les métaux les moins électropositifs. En fait, aucun dépôt de platine ne prend naissance dans ces conditions. De l'hydrogène seul apparaît et se dégage à la cathode.

C'est pour la même raison que les ferrocyanures ne s'électrolysent pas.

Alors que la tension de l'argent est de — 0,77 dans ses sels simples en solution normale, sa tension s'élève à + 0,39 par addition de 3 mol. de cyanure de potassium qui détermine la formation de l'argentocyanure $[Ag(CN)^2]K$.

On sait que le zinc, plus électropositif que le cuivre, déplace celui-ci des solutions de ses sels simples. Le zinc se substitue atome par atome dans le sulfate de cuivre. Mais versons dans la solution décolorée un excès de cyanure de potassium ; la réaction suivante se produit :



$$SO^4Zn + 4CNK \rightleftarrows [Zn(CN)^4]K^2 + SO^4K^2$$

Le zincocyanure formé est un complexe imparfait ; la réaction est réversible, incomplète, et la solution contient des ions $(Zn)^{++}$.

Dans les mêmes conditions la totalité du cuivre serait dissimulée dans un ion complexe. En conséquence, et conformément à l'équation de Nernst, l'électroaffinité du cuivre doit augmenter théoriquement au delà de toute limite, et pratiquement au delà de celle du zinc dans la même solution du cyanure. Il en résulte que le cuivre déplacera le zinc à son tour.

Dans la pile Daniel, le zinc déplace le cuivre de son sulfate. Si le contenu d'une pile Daniel est traité par un excès de cyanure de potassium, on obtient une nouvelle pile dont la force électromotrice est de signe contraire de la précédente, ce qui revient à dire que les pôles de la pile primitive sont interchangés.

D'après la classification électrochimique, dans les sels simples, le zinc déplace le cuivre, qui lui-même déplace le platine. Mais dans les solutions de cyanures complexes, et sans doute aussi de *complexes robustes quelconques*, l'ordre des substitutions est renversé.

Force des acides et des bases complexes. — Ce renversement hiérarchique des métaux dans leurs sels complexes est un caractère saillant de la chimie des complexes.

Alors que $Pt(OH)^4$ est une base extrêmement faible, la base complexe $[Pt(NH^3)^4](OH)^2$ est une base très forte, comparable de ce point de vue, à la potasse.

D'une manière générale, plus un ion complexe positif est voisin de l'état parfait, plus la base correspondante est forte. Ceci doit être rapproché de la règle d'Abegg d'après laquelle la tendance à former des complexes est en raison inverse de l'électroaffinité.

De même plus un ion négatif complexe est voisin de l'état parfait, plus l'acide correspondant est fort. C'est ainsi que $(S)H^2$ est un acide très faible, alors que $(SO^4)H^2$ est un acide très fort. L'acide cyanhydrique CNH est encore un acide très faible alors que l'acide ferrocyanhydrique $[Fe(CN)^6]H^4$ est un acide fort.

HF est un acide faible, et $(SiF^6)H^2$ un acide fort.

La force des acides et des bases complexes est ainsi en rapport avec l'inverse de l'électroaffinité des atomes qui y sont dissimulés.

Alors qu'il s'agit de complexes, il semble qu'il faille toujours regarder la classification électrochimique à l'envers.

L'attaque des métaux. — D'après la classification électrochimique, l'acide chlorhydrique ne saurait attaquer le cuivre suivant la réaction :



$$Cn + 2HCl = CuCl^2 + H^2$$

En effet, l'électroaffinité du cuivre est inférieure à celle de l'hydrogène.

Mais un métal dont l'électroaffinité est relativement faible — comme c'est le cas du cuivre dans les sels simples où il fonctionne comme divalent — peut en acquérir une très grande dans ses sels complexes, même alors qu'il fonctionne comme monovalent sous la réserve que l'hydrolyse de ceux-ci sera rendue négligeable.

Or le cuivre peut former l'acide cupro-chlorhydrique $[CuCl^2]H$ dont l'hydrolyse peut être paralysée par un large excès d'acide chlorhydrique. Dans ces conditions l'électroaffinité du cuivre pourra dépasser celle de l'hydrogène, ce qui légitimera la réaction :



$$2Cu + 4HCl \rightleftarrows 2[CuCl^2]H + H^2$$

Celle-ci est seule correcte, et n'est d'ailleurs possible qu'en solution chlorhydrique concentrée.

La théorie est généralisable. Comme les complexes se rapprochent d'autant plus de l'état parfait que leurs constituants sont de plus faible électroaffinité, on doit conclure que les métaux les moins attaquables par les acides forts peuvent néanmoins être attaqués par les acides faibles, ou par les solutions des sels d'acides faibles avec lesquels ils forment des complexes relativement parfaits.

C'est ainsi que le platine se dissout à chaud dans les solutions des cyanures alcalins en dégageant de l'hydrogène, ce qui prouve que l'électroaffinité du platine est devenue dans ce cas supérieure à celle de l'hydrogène :



$$Pt + 4CNK + 2H^2O = [Pt(CN)^4]K^2 + 2KOH + H^2$$

C'est le principe de la méthode métallurgique de cyanuration.

L'or et le platine sont encore attaqués par les sulfures alcalins avec lesquels ils forment comme on sait des sulfosels.

L'aptitude à former des complexes rend généralement compte de l'altérabilité que, dans certaines conditions, manifestent des métaux réputés comme difficilement attaquables. Ainsi se révèle l'intérêt pratique d'une théorie qui de prime abord ne paraissait présenter que des avantages spéculatifs.

Les faits qui ont servi d'illustrations aux idées qui viennent d'être exposées sont tous bien connus. J'aurais atteint mon but si vous estimiez qu'ils ont été reliés entre eux de façon cohérente. Je

n'ai pas cherché à vous dissimuler les faiblesses actuelles de la doctrine. Peut-être certaines généralisations vous sembleront excessives ou prématurées. Je m'en excuse. Il faudrait de nombreuses expériences et de nombreuses mesures pour transformer cette ébauche en un corps de doctrines solides.

La chimie des complexes a pris une extension considérable à la faveur des théories des valences coordinatives d'A. Werner. Le point de vue physico-chimique offre un intérêt différent, et je crois d'une réelle importance pour la chimie générale.

Ce n'est pas seulement la chimie minérale qui peut en bénéficier. Il existe une infinité de complexes résultant de l'association de molécules salines minérales avec d'innombrables composés organiques. Nos connaissances sur ce point sont encore mal coordonnées. Des systématisations s'imposent qui seront de nature à intéresser non seulement les chimistes purs, organiciens ou minéraux, mais encore les biologistes.

Je pense, d'autre part, que la valence 4 du carbone est fréquemment d'origine coordinative. S'il en est ainsi, la théorie qui vient d'être exposée serait transposable, au moins partiellement, en chimie organique.

On ne fera jamais trop de soudures entre la chimie minérale et la chimie organique qui doivent sans doute à de simples contingences leurs actuelles différences d'aspect. Peut-être estimerez-vous comme moi que ce n'est pas le nombre des faits qui fait la grandeur d'une science, mais bien la cohérence des doctrines qui ne sauraient concourir à son unité que si l'on supprime les barrières que dressent les catégories artificielles et les distinguos dont notre science chimique est encore encombrée.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

Assemblée générale du 28 mai 1929.

La Société Chimique de France s'est réunie en Assemblée générale le 28 mai 1929 à 17 heures, pour entendre une Conférence de M. le professeur Walden, de l'Université de Rostock, sur *Les solutions non aqueuses et la conductibilité électrolytique des sels binaires typiques*.

Le texte de cette très intéressante conférence paraîtra dans le *Bulletin*.

Le lendemain, 29 mai, la Société Chimique recevait M. le professeur Walden, ainsi que M. le Conseiller de Légation de l'Ambassade d'Allemagne, à un déjeuner au Cercle de la Renaissance.

A la fin de ce déjeuner, le Président, M. Delépine, prononça les paroles suivantes :

Monsieur le Conseiller de Légation de l'Ambassade d'Allemagne.

Mesdames,

Messieurs,

C'est pour moi un réel plaisir d'accueillir au premier banquet de la Société Chimique de France que j'ai l'honneur de présider, un savant aussi éminent que M. le professeur Paul Walden.

Il y a des noms qui se gravent dans l'esprit des contemporains et le vôtre, M. Walden, est du nombre. Dès l'année 1896, vous découvriez cette réaction si singulière qui porte votre nom : l'Inversion de Walden.

Dans l'analyse qui en fut faite dans notre *Bulletin*, par M. Freundler, on pouvait lire votre conclusion : « Ainsi, l'asparagine active peut donner naissance, suivant les réactifs et la voie qu'on emploie, à deux inverses optiques. C'est là un fait singulier, qui ne peut guère être expliqué par les théories actuelles. » En réalité, fait si singulier, que c'est toujours un magnifique point d'interrogation que vous avez posé le jour où, en ne faisant pas les choses juste à demi, comme les racémistes courants, vous avez retourné en entier les groupes actifs de vos molécules.

Ayant livré un gros problème à la sagacité des chercheurs, vous vous tournez alors vers un autre phénomène, l'ionisation en des milieux autres que l'eau, dont vous avez bien voulu nous donner une vue générale dans votre belle leçon d'hier. Nous vous remercions chaleureusement d'avoir rassemblé pour notre auditoire le

meilleur de vos efforts et de vos résultats si captivants, qui élargissent singulièrement nos notions sur l'influence du milieu.

Votre heureuse réflexion sur la vieille observation de Biot, relative à l'activité optique du naphte, présentée par vous, dès 1899, comme une preuve de l'origine biologique des pétroles, ou tout au moins de certains pétroles, est de celles qui nous font aussi apprecier la finesse pénétrante de vos idées. Je passe sous silence tous vos travaux d'érudition qui soulignent une autre forme de votre activité scientifique.

La Société Chimique a été heureuse et fière de vous avoir pour sa conférence annuelle. Elle vous sait un gré infini d'avoir bien voulu nous exposer en notre langue vos travaux si étendus, avec une clarté qui les gravera dans l'esprit de tous vos auditeurs et de tous vos lecteurs.

Nos sentiments de gratitude s'adressent tout particulièrement à M. l'Ambassadeur d'Allemagne, qui a bien voulu marquer l'intérêt qu'il porte à notre réunion en déléguant M. Dumont, Conseiller de Légation à l'Ambassade.

Monsieur, veuillez transmettre nos plus vifs remerciements à Son Excellence et l'assurer que les chimistes français ont toujours eu la plus haute estime pour leurs collègues allemands dont les travaux, par leur étendue et leur continuité, font l'admiration du monde. Je puis ajouter aussi que ceux d'entre nous qui ont connu personnellement vos savants, en ont gardé un souvenir affectueux, que des réunions comme celle d'aujourd'hui ne peuvent qu'aviver.

C'est avec plaisir et fierté que je salue, à notre table, M. le Directeur de l'Enseignement supérieur; M. Cavalier nous montre qu'au milieu de ses occupations, combien nombreuses et tracassantes, il n'oublie pas la Chimie qu'il a cultivée avec tant de succès, avant sa brillante et féconde carrière administrative. Nous le remercions chaleureusement de cette marque d'amitié pour notre Société.

Nous sommes tout spécialement flattés que Mme Walden ait eu l'amabilité d'assister à notre réunion ; nous sommes heureux de saluer avec elle Mme Votocekova et les autres dames qui ont bien voulu participer à notre banquet. Par votre présence, mesdames, vous rehaussez le charme de cette réunion annuelle et ne convient-il pas que nous vous fêtions, puisque c'est grâce à vous, qu'assurés d'un foyer dont vous prenez tous les soucis, nous pouvons nous livrer à nos travaux journaliers, l'esprit libre.

Je ne voudrais pourtant pas omettre de saluer celles de nos convives qui, prenant hardiment place au laboratoire, contribuent comme nous aux progrès de la Science. Je ne doute même pas que dans un avenir plus féminisé, ce ne soit une présidente qui soit à cette place.

Je remercie M. Votocek, qu'une heureuse présence à Paris a placé dans le rayon d'attraction de notre réunion, d'avoir accepté de s'y rendre avec toute la chaleur de son amitié. Je remercie également M. Titoff, non moins fidèle ami.

Les rapports de plus en plus étroits de la chimie et de la physique nous font accueillir avec la plus grande joie, la présence amicale de M. Jean Perrin. Nous lui savons gré de se détourner à

l'occasion des atomes pris tout seuls, pour les suivre dans leurs manifestations chimiques.

Nous sommes heureux de voir réunis autour de nous les plus éminents représentants de l'Industrie chimique, nos amis si dévoués :

M. Grillet, directeur général et administrateur des Usines Rhône-Poulenc ; M. Joseph Frossard, directeur général de la Compagnie nationale des Matières colorantes ; M. Louis Frossard, directeur scientifique des Etablissements Kuhlmann ; M. Thesmar, directeur général de la Société des Matières et Produits chimiques de Saint-Denis ; M. Justin Dupont, qui représente ici à la fois l'Industrie des Parfums synthétiques et la Chimie industrielle ; M. Bienaimé, administrateur de la parfumerie Houbigant et nombre de leurs collaborateurs immédiats.

Nous remercions particulièrement M. Fleurent d'avoir bien voulu accepter notre invitation. M. Fleurent a rendu à notre Société les services les plus éminents et les plus discrets.

Votre présence ici, Messieurs, est une preuve de l'alliance des sentiments et des intérêts de la Chimie pure et appliquée. Votre dévouement, nous en apprécions fréquemment la valeur morale et matérielle.

Nous saluons nos collègues des Sociétés qui se groupent avec nous dans la Fédération nationale : M. Hérissey, président de la Société de Chimie biologique ; M. Matignon, vice-président de la Société de Chimie industrielle et M. Voisin, secrétaire général de Chimie et Industrie ; M. Darmois, président de la Société de Chimie physique ; M. Pique, secrétaire général de l'Association des chimistes de Sucrerie et Distillerie ; M. Perrot, président de la Société des Experts chimistes.

Il nous est toujours agréable de sentir que le rapprochement de nos Sociétés, guidées par des buts communs, la recherche scientifique et ses applications, n'est pas un vain mot.

Mesdames,

Messieurs,

Puisque nous sommes rassemblés, vous m'autoriserez bien à ajouter quelques mots concernant la situation de notre Société, les vues et les ambitions de son Conseil.

Le nombre des membres s'accroît indubitablement, grâce aux efforts persistants de propagande et d'action personnelle de notre secrétaire général, M. Ernest Fourneau. D'un côté, il est bien peu d'universitaires qui ne viennent à nous ; à Paris, aussi bien que dans nos filiales si actives, ils trouvent l'occasion de se retrouver et de se communiquer leurs impressions sur leurs travaux journaliers. Il est également certain que les centres universitaires étrangers ne sont pas restés insensibles à notre action ; ils nous valent de nombreuses adhésions. D'un autre côté, la majorité des établissements industriels tiennent à faire inscrire tous leurs chimistes comme membres de notre Société. En exprimant aux chefs de ces établissements toute notre reconnaissance pour ce beau geste, nous en souhaitons la généralisation ; notre vœu le plus

cher est que notre industrie en tire profit, grâce au contact mensuel de ses chimistes avec les réalisations scientifiques de tout ordre qu'ils peuvent lire dans notre *Bulletin*. Je reste convaincu que, plus d'une fois, ces lectures ont eu d'heureuses applications. Enfin, il reste à chacun une documentation à laquelle il est toujours loisible de recourir.

Avec ce mot de documentation, je prononce un mot terrible. La documentation accable le savant ou le technicien chaque jour placé devant d'innombrables publications; elle accable aussi la caisse des Sociétés à courte bourse comme la nôtre. Mais c'est la rançon inévitable du progrès et il faut bien la subir, avec la perspective de la voir plutôt prospérer que diminuer.

Heureusement, grâce au concours de collaborateurs dévoués, peu exigeants, grâce au concours financier de l'Etat, grâce au concours toujours latent d'industriels généreux, nous tenons honorablement devant nos bilans. Pour mieux tenir, nous venons d'imposer à nos membres un accroissement de cotisation dont nous espérons de salutaires effets; nous sommes convaincus qu'ils ont accueilli cette nouvelle avec une joie toute chimique.

Nous nous limitons momentanément à un choix de documentation dont on nous fait parfois grief: le mal n'est peut-être pas si grand qu'on le croit; le choix auquel nous sommes astreints est peut-être plus assimilable que le tout venant, idéal d'une documentation complète.

Quoi qu'il en soit, celle-ci est désirable. La réalisation, aujourd'hui certaine de la maison de la Chimie, grâce aux efforts tenaces de M. Jean Gérard et des dirigeants de la Société de Chimie industrielle, en est l'étape préparatoire et il faut s'en réjouir.

En attendant, sur une motion heureuse de MM. Urbain et Tiffeneau et avec le concours dévoué de quelques-uns de nos membres les plus versés dans les questions de physique applicables à la chimie, nous avons inauguré des conférences dont nous espérons d'utiles effets. Nos membres se sentiront ainsi moins isolés au sein de ce vaste remuement de théories qui passionnent les physiciens, dont ils pourront saisir l'essentiel en ce qui les concerne. Je félicite mes collègues de leur excellente initiative. M. Urbain prolonge ainsi, au-delà de sa brillante présidence, la sollicitude éclairée dont il n'a cessé d'entourer notre Société. Je prie M. Urbain de bien vouloir agréer en souvenir de sa présidence, la médaille Leblanc, que je suis enchanté de lui décerner au nom de la Société Chimique de France, pour les services inappréciables qu'il lui a rendus.

Enfin, il me reste à formuler de nouveau un désir déjà exprimé par mes devanciers. Ce serait que le *Bulletin* de la Société Chimique contînt le plus possible des travaux effectués en France. Beaucoup de ceux-ci restent à l'état de notes brèves dans les procès-verbaux de nos séances, ou encore ne sont publiés que bien abrégés dans les *Comptes rendus*, ou encore font partie de thèses dont la publicité n'est pas évidente, de sorte qu'ils risquent même d'être méconnus.

Je m'adresse à tous ceux qui sont dans ce cas, pour les prier de se dévouer un peu en rédigeant pour le *Bulletin* des mémoires qui

feraient honneur à l'auteur et à la Société. Je suis fermement convaincu, qu'ainsi enrichi, notre *Bulletin* occuperait dans la littérature chimique, une situation tout à fait digne de notre pays. Je suis certain que notre dévoué rédacteur en chef, M. Marquis, ne se plaindra pas de ce supplément de besogne.

Mesdames, messieurs, c'est en exprimant l'espoir de voir croître la prospérité et le renom de la Société Chimique que je termine ce trop long discours.

Je lève mon verre en l'honneur de nos hôtes et de notre illustre conférencier Paul Walden.

Le professeur WALDEN, en quelques mots spirituels, remercie la Société des hommages trop embellis, dit-il, qui lui sont rendus, et se réjouit de l'accueil si amical de ses collègues français.

M. le Conseiller DUMONT ajoute que M. l'Ambassadeur d'Allemagne sera très touché des sentiments de la Société Chimique de France pour la Science allemande et les savants allemands.

M. le président DELÉPINE proclame ensuite les prix attribués par la Société Chimique :

Le prix Schützenberger a été attribué à M. SALMON-LEGAGNEUR.
Le prix Aucel a été attribué à M. ANDRIEUX.
La bourse Adrian a été affectée à M. MARMASSE.

SÉANCE DU VENDREDI 28 JUIN 1929.

Présidence de M. DELÉPINE, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. André SAMUEL, FRANÇOIS, Louis BORMAND, André CHRÉTIEN, BOCCHIO, COCCO, SCHÖNFELD, M[lles] Jeanne MOIROUD, GATEAU.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Francisco CIGNOLI, pharmacien, docteur en biochimique et pharmacie, 1117, rue Général-Mitre, à Rosario (Argentine), présenté par MM. DELÉPINE et MARQUIS.

M. Jules COCSET, pharmacien, 54, rue Notre-Dame-des-Champs à Paris (6e), présenté par M[me] DEMASSIEUX et M. MARQUIS.

Deux plis cachetés ont été déposés, l'un (n° 510) par M. COCSET à la date du 24 juin 1929, l'autre (n° 511) par MM. MATIGNON et SÉOU à la date du 23 juin 1929.

La Société a reçu les condoléances de la Société physico-chimique Russe et de la Société de Chimie de Roumanie à l'occasion du décès de Ch. MOUREU.

La Commission du fonds Van't Hoff nous prie de communiquer ce qui suit :

Conformément aux statuts de la « Fondation van't Hoff », créée le 28 juin 1913, les renseignements suivants sont portés à la connaissance du public.

Cette fondation, établie à Amsterdam et gérée par l'Académie royale des Sciences, a pour but d'allouer, tous les ans avant le 1er mars, sur les revenus de son capital, des subventions aux travailleurs dans le domaine de la chimie pure et appliquée. Ceux qui désirent concourir pour une subvention sont priés d'adresser leur demande à la Commission chargée de classer les demandes et d'accorder les subventions.

Cette Commission est actuellement composée comme suit : A. F. Holleman, président; F. M. Jaeger; A. Smits; J. P. Wibaut, secrétaire. Elle peut s'adjoindre, pour la durée d'une année, encore d'autres membres, pour l'aider dans l'appréciation des demandes.

Les noms de ceux à qui une subvention sera accordée seront publiés. Ils sont priés de présenter quelques exemplaires de leur travail à la Commission. Pour le reste ils sont absolument libres de choisir le mode et le lieu de la publication de leurs recherches, pourvu qu'il soit mentionné qu'elles ont été faites avec l'appui de la « Fondation van't Hoff ».

Les sommes disponibles en 1930 sont d'environ 1200 florins. Les demandes devront être adressées, sous pli recommandé, à : Het Beestuur der Koninklijke Akademie van Wetenschappen; bestemd voor de Commissie van het « van't Hoff-fonds », Trippenhuis, Kloveniersburgwal, Amsterdam; elles devront être reçues avant le 1er novembre 1929. La commission tient à être renseignée à fond sur les titres que le demandeur peut faire valoir à une subvention et sur le but, auquel celle-ci est destinée; le montant de la somme demandée devra être indiqué formellement.

M. Delépine, en annonçant le décès de M. Léon Lindet donne connaissance du discours qu'il a prononcé à ses obsèques.

Mesdames,
Messieurs,

Il y a quelques jours à peine, la Société chimique de France avait la douleur de perdre son président d'Honneur, M. Charles Moureu. Aujourd'hui, elle est de nouveau éprouvée par la disparition d'un de ses anciens présidents, M. Léon Lindet, qui dirigea ses destinées pendant l'année 1905. En choisissant Lindet, la Société avait voulu montrer en quelle estime elle tenait la valeur scientifique et morale de notre collègue.

Lindet ouvrit sa carrière scientifique par les travaux mêmes qui

firent l'objet, en 1887, de sa thèse de Doctorat ès Sciences, exécutée dans le laboratoire de son maître, Aimé Girard. Cette thèse comportait l'étude des combinaisons des chlorures et bromures acides avec les chlorures et bromures d'or. Si l'on connaissait des combinaisons d'halogénures d'or trivalent avec des halogénures métalliques, on ignorait celles qu'ils peuvent former avec les halogénures métalloïdiques, comme les chlorures ou bromures de phosphore et, encore plus, celles des dérivés d'or monovalent. C'est à la création de combinaisons de cet ordre que s'attacha Lindet et il y réussit.

Alors que d'habitude, on exécute les réactions chimiques dans l'eau, ou encore dans les solvants organiques, ici ce sont des chlorures liquides, comme les trichlorures de phosphores ou d'arsenic qui sont les solvants. Lindet a merveilleusement évolué au milieu de cette chimie un peu spéciale et préparé de nombreuses combinaisons nouvelles. On ne peut douter que ces délicates recherches lui ont permis de développer les qualités d'exactitude, de minutie, de persévérance et d'ingéniosité qu'il fut appelé bientôt à faire valoir ailleurs.

Après ce brillant travail, tout de chimie pure, Lindet, soucieux de remplir fidèlement les nouveaux devoirs de sa situation, ne se consacra plus qu'à des recherches de chimie appliquée en rapport avec ses fonctions de professeur à l'Institut Agronomique et à l'Ecole municipale de Physique et de Chimie industrielles, fonctions qui l'appelaient à enseigner les applications de la chimie agricole.

Je ne veux nullement renouveler les éloges dus à l'universalité de ses études de chimie appliquée que des voix plus éloquentes ont rappelées et qui ont assuré sa réputation dans les domaines les plus variés : sucrerie, féculerie, glucoserie, meunerie, boulangerie, brasserie, œnologie, cidrerie, distillerie, laiterie, engrais, etc. Mais ce qui peut être affirmé, c'est que l'empreinte initiale y subsiste. Ces problèmes ont été traités avec la même maîtrise et le même soin que ceux de chimie pure que Lindet avait eu à résoudre au début de sa carrière. Chacun d'eux constitue une œuvre définitive.

On ne s'étonne plus dès lors que Lindet ait été accueilli, recherché et toujours porté au premier plan dans tous les milieux contingents à ses travaux.

En devenant président de notre Société, Lindet ne faisait d'ailleurs que resserrer des liens qui unissaient la Société chimique de France à la Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale, dont il fut l'âme, et dont il fut si longtemps président, dont nous étions et dont nous sommes encore l'hôte. De ce fait même, Lindet a pu, en bien des circonstances, servir les intérêts matériels et moraux de la Société chimique.

Nous avons tous gardé un souvenir fidèle et reconnaissant de l'année de présidence de Lindet. C'est pendant cette année que furent votées les modifications des statuts et règlements de notre Société. De plus, mettant à profit pour nous ses relations, il renouvela auprès des industriels un appel de fonds dont le dernier exemple remontait à 1894. Naturellement, il y réussit et montra ainsi une initiative que nous avons malheureusement depuis, bien

des fois, eu à renouveler. Veillant au bien et à l'essor de la Société, il avait voulu élargir le cadre de notre *Bulletin*.

Ces deux circonstances spéciales laissent à penser combien la Société eut à se louer de l'activité de son président. Je passe sous silence, l'aménité, la courtoisie, la haute autorité, le sens critique, la droiture et la finesse avec lesquels il présidait les séances de la Société et de son Conseil.

En disant un dernier adieu à notre cher et dévoué Président, nous prions Mme Lindet et sa famille de bien vouloir agréer les plus émues et les plus attristées condoléances de la Société chimique tout entière.

La théorie de Kossel-Magnus.

M. Allard fait, avec une grande clarté, l'exposition de cette théorie.

M. Prévost fait aux théories de Kossel-Magnus les objections suivantes :

1° *Une attraction électrostatique ne saurait en aucune façon constituer une liaison.*

En effet, nous admettons ordinairement qu'une molécule telle que NaCl dans laquelle des ions Na^+ et Cl^- sont reliés uniquement par l'attraction électrostatique est complètement dissociée en ses ions en solution aqueuse.

Or, si nous supposons que dans la molécule complexe $PtCl^6K^2$ le platine, le chlore, le potassium sont à l'état d'ions, comment expliquer, sans hypothèse supplémentaire, que seuls les ions K^+ sont libres en solution.

L'explication qui consiste à admettre la dissociation de l'ion complexe en ions simples, lesquels reprendraient la disposition initiale lorsqu'on sépare de la solution une phase solide ne tient pas : en effet, si les ions Cl^- sont libres en solution, ils ne sauraient être dissimulés aux réactifs de l'ion chlore qui font entrer cet ion à l'état de combinaison insoluble; d'autre part, si les ions simples qui constituent l'ion complexe sont libérés en solution, ils doivent reprendre à la cristallisation leur position d'équilibre absolu ou statique, c'est-à-dire que le passage des isomères complexes *cis* aux *trans* (ou réciproquement), la racémisation des ions complexes actifs en solution, doivent être instantanés, or, ces transformations se font avec une vitesse finie, souvent lente.

2° L'expérience a montré que les *indices de coordination* les plus fréquents, peut-être les seuls sont *4, 6 et 8*. Or, il est bien improbable qu'il n'existe pas des atomes A et B tels que l'un des ions AB^5 ou AB^7 (non symétriques bien entendu) soient plus stables que les ions AB^4, AB^6 ou AB^8.

La non symétrie de ces ions ne suffit pas à les exclure, ou bien il faut faire l'hypothèse supplémentaire de la symétrie de l'ion complexe, ce qui est une première entorse aux théories purement énergétiques.

Pratiquement, on admet la symétrie cubique, mais la présence des indices 4, 6 et 8, qui correspondent respectivement à la symétrie du tétraèdre, de l'octaèdre et du cube suffit à imposer cette hypothèse qui, comme nous le verrons s'accorde mieux avec l'affinité discontinue (hypothèse de Langmuir) qu'avec l'affinité continue (hypothèses énergétiques).

3° Si nous voulons faire rentrer les divers complexes conformes à la théorie de Werner (je n'examinerai que ceux-là, étant très peu compétent en la matière) dans un type unique, nous sommes amenés, dans la théorie de Kossel, à faire jouer, dans cet ion complexe *le même rôle à des ions tels que Cl^- et à des molécules, telles que H^2O, NH^3*; à admettre que ces molécules et ses ions, reliés par des attractions de nature toute différente, sont fixés avec une stabilité du même ordre.

En outre, tandis que la théorie prévoit la formation de complexes renfermant n'importe quelle molécule présentant un moment électrique permanent, l'expérience montre que (du moins à ma connaissance), seules les molécules dont un atome présente des doublets de Langmuir libres sont susceptibles d'entrer dans les formules complexes.

4° Enfin, si la théorie de Kossel-Magnus prétend prévoir pour chaque atome la configuration de stabilité maxima, elle se trompe, en ce qui concerne les métalloïdes, un peu moins d'une fois sur deux ce qui est suffisant pour la faire rejeter.

M. Urbain demande à M. Prévost comment il s'arrange pour avoir les électrons nécessaires pour expliquer l'ion $[PtCl^6]^{--}$ par mise en commun d'électrons; M. Prévost répond qu'il en fait sortir des couches internes. M. Urbain signale qu'à cet égard la théorie électronique a recours aux valences chimiques anormales et qu'elle ne sait pas encore les prévoir.

Il signale en outre que la théorie de M. Dupont est basée sur un modèle de la molécule d'hydrogène totalement inadmissible puisqu'il obligerait l'hydrogène à être paramagnétique. M. Urbain insiste enfin pour qu'on ne discute pas par avance des théories qui doivent faire l'objet de conférences ultérieures.

M. Allard dit à M. Prévost que si on suppose que les 6 ions chlore de $[PtCl^6]^{--}$ sont disposés symétriquement, c'est parce que l'expérience montre que ces 6 chlores sont absolument équivalents: une distribution dissymétrique exigerait que 2 de ces ions chlore, par exemple, soient beaucoup moins solidement fixés que les autres.

M. Urbain appuyé par M. Perrin signale que les ions dans les cristaux doivent avoir un diamètre différent de celui qu'ils ont dans les ions complexes, ce qui expliquerait peut-être que la théorie de Magnus ne s'accommode pas des rayons de Bragg. D'après M. Allard, ces diamètres sont effectivement différents, mais il doit y avoir une espèce de proportionnalité. M. Darmois signale qu'effectivement, d'après Goldschmidt, il y aurait une différence pouvant atteindre 25 0/0.

M. Perrin, insiste sur ce fait que le plus gros reproche qu'on

puisse faire à la théorie, c'est la nature dipolaire de la molécule d'eau et de celle d'ammoniaque.

M. Darmois demande si on a tenu compte de ce fait que, dans la formation de $[PtCl^6]^{--}$ les ions doivent se déplacer dans l'eau et non dans le vide. M. Perrin fait remarquer qu'entre Pt et Cl il n'y a pas d'eau et que les attractions doivent être les mêmes que dans le vide. A ce propos, M. Urbain fait remarquer, pour répondre à une objection de M. Prévost, que déjà dans le cristal, les ions K^+ et Cl^- du chlorure de potassium sont séparés alors que $[PtCl^6]^{--}$ forme un groupe et qu'ainsi il n'est pas surprenant que ce groupe subsiste au sein de l'eau ; l'influence du pouvoir inducteur spécifique de l'eau pouvant diminuer la solidité de la liaison sans l'annuler.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 21 JUIN 1929.

Présidence de M. G. FLORENCE, *président.*

Sur le titrage dans les protides à l'état solide de l'azote aminé, dégagé par l'acide nitreux.

M. A. MOREL fait la communication suivante, accompagnée de la présentation de l'appareil qu'il décrit.

Le titrage par la méthode de Van Slyke des aminogènes primaires aliphatiques dans les protides en solution a rendu de grands services pour l'étude de la constitution et des transformations de ces corps. Il serait intéressant de l'effectuer également sur les protides, qui se présentent à l'état solide (filaments, coagulums etc.) MM. L. Meunier et G. Rey y sont arrivés, mais l'appareil et les concentrations de réactifs qu'ils ont employés paraissent différer de ceux décrits par Van Slyke davantage que ceux utilisés par l'auteur. Comme appareil, il n'a modifié celui de Van Slyke que dans la partie inférieure du vase à réaction, qui au lieu de se terminer en cône communiquant avec l'extérieur par l'intermédiaire d'un robinet, se termine par un col de 2 cm. de diamètre, par lequel on peut introduire les protides à l'état solide avant d'amener les réactifs. Après cette introduction, le col reçoit un bouchon à un trou, traversé par un tube à robinet, par lequel entre l'acide carbonique, fourni par la décomposition du carbonate de manganèse, et venant à 3 reprises remplacer le vide, obtenu par le moyen d'une trompe. L'air ayant été ainsi chassé comme dans un dosage d'azote selon Dumas, on fait entrer par légère aspiration la solution de nitrite et l'acide acétique dans les proportions indiquées par Van Slyke.

Ou laisse la réaction se poursuivre, en l'activant par des agitations fréquentes, à l'abri de la lumière solaire, pendant un temps (2 à 10 heures) déterminé par des essais, et qui est beaucoup plus long que celui qui est nécessaire pour dégager l'azote des substances en solution.

Les proportions d'azote aminé, obtenues d'une expérience à l'autre au dépens d'une même matière, sont assez concordantes, pour qu'on puisse les utiliser au cours d'études sur la constitution et les transformations des protides à l'état solide.

Sur la fixation, par salification, de l'acide picrique sur la soie teinte par ce colorant.

MM. A. Morel et P. Sisley font la communication suivante :

L'un de nous (P. Sisley) a déjà attiré, à plusieurs reprises (10 juin 1908 et 21 février 1913), l'attention de la Société sur le phénomène de la fixation de l'acide picrique sur la soie. Il nous a paru possible de titrer dans la soie, teinte par ce colorant, l'aminogène décomposable par l'acide nitreux, en utilisant l'appareil que l'un de nous (A. Morel) a décrit ci-dessus pour l'étude des protides à l'état solide, et en nous référant aux constatations, rapportées devant la Société le 6 juillet 1928 par A. Morel et P. Préceptis, de l'identité de dégagement de l'azote aminé de la glycyl-glycinc à partir de ce peptide, qu'il soit libre ou combiné à l'acide picrique, sous la forme d'un sel défini.

Nous avons, en opérant sur la soie, teinte à l'acide picrique par le procédé industriel, obtenu des dégagements d'azote aminé assez concordant entre eux et correspondant en moyenne à $0^{gr},1435$ 0/0, tandis que le dosage de l'acide picrique dans la même matière indiquait une teneur de 2,53 0/0.

En rapprochant ces deux proportions centésimales, on constate qu'elles sont dans le rapport de 246 d'acide picrique pour 14 d'azote aminé, qui est très voisin de celui, que la théorie indique pour un picrate d'amine (229 d'acide picrique pour 14 d'azote aminé). Cette constatation nous semble apporter un argument important en faveur de l'interprétation de la fixation de l'acide picrique sur la soie par salification.

Sur la marche de l'hydrolyse acide de la fibroïne de soie.

M. A. Morel, M. et Mme J. Enselme font la communication suivante :

Pour compléter les recherches que l'un de nous poursuit avec M. P. Sisley sur les réactions de la soie, et celles que les deux autres effectuent sous la direction de M. L. Hugounenq sur les propriétés des protides en général, nous avons dosé l'azote aminé formol-titrable dans les produits de l'hydrolyse de la fibroïne sous l'action plus ou moins prolongée de l'acide chlorhydrique, à diverses concentrations et à l'ébullition au réfrigérant ascendant. Le tableau

ci-dessous indique les proportions centésimales de cet élément, variant avec la durée de la chauffe, indiquée en heures :

Concentration en HCl p. 100	Durée de la chauffe								
	5	10	15	20	25	30	35	40	60
0,175...	»	»	2,6	3,4	4,08	4,06	»	»	»
1,125...	»	2,92	3,78	4,44	4,92	5,32	»	»	»
1,875...	3,04	5,20	6,70	7,60	8,66	9,50	10,14	10,56	»
3,00....	4,00	7,00	9,00	10,44	11,60	12,60	13,22	13,70	15,20
3,75....	6,48	9,76	11,80	13,20	14,14	14,84	15,44	15,80	16,00
7,50....	12,48	14,16	14,42	14,82	15,16	15,46	15,72	15,98	16,00
11,25....	13,68	14,52	14,84	14,82	15,16	15,44	15,72	15,98	16,00
37,50....	14,26	14,80	15,00	15,16	15,38	15,56	15,72	15,98	16,00

Ces résultats montrent que dans l'hydrolyse acide de la fibroïne la libération des aminogènes, mises en évidence par la formol-titration, suit une marche régulière et non limitée ; ce qui souligne une différence entre la constitution de cette matière et celle d'autres protéides, que M. et Mme J. Enselme étudient du même point de vue et dans les mêmes conditions sous la direction de M. Hugounenq.

Sur quelques particularités de la glycyl-glycine.

M. A. Morel, M. et Mme J. Enselme font la communication suivante :

Au cours de recherches énumérées ci-dessus, les auteurs ont eu à doser les aminogènes dans des liquides d'hydrolyse par la formol-titration (méthode de Sörensen) et à comparer ses résultats avec ceux que donne la détermination de l'azote aminé par l'action de l'acide nitreux (méthode de Van Slyke). Ils ont voulu se rendre compte si les peptides, que l'on peut rencontrer dans ces liquides, comme aussi, du reste, dans beaucoup de milieux naturels, se laissent titrer régulièrement et de la même façon par ces 2 méthodes. Ils ont constaté que le type de ces peptides, la glycyl-glycine, présente de ce point de vue des anomalies.

D'une part, la glycyl-glycine en solution aqueuse possède une acidité manifeste, qui, pour une solution $n/10$ à la température du laboratoire, correspond à un p_H, pris dans la zône acide avec une électrode à quinhydrone, de 5,4 et à une proportion d'H du groupement carboxyle, non compensée par la basicité de l'aminogène, de 46 0/0. C'est pourquoi, si l'on sature cette acidité par la soude jusqu'à virage de la phtaléine du phénol, avant d'ajouter le formol,

puis qu'on titre l'azote aminé d'après la nouvelle quantité d'alcali que l'on ajoute à la suite de l'addition de formol, on obtient une proportion d'azote aminé, qui représente seulement 60 0/0 de celle qu'indique la formule $NH^2.CH^2.CO.NH.CH^2.COOH$.

Par contre, dans les cas où l'on n'est pas obligé de neutraliser l'acidité du milieu avant d'ajouter le formol, la proportion d'azote formol-titrabie est conforme à la théorie, comme l'avaient indiqué Sörensen, Henriqnez, etc.

D'autre part, ils ont observé que la glycyl-glycine, ainsi que l'avaient déjà signalé Abderhalden et Van Slyke (*Zeit. physiol. Chem.*, 1911) et A. Morel et P. Préceptis à la Société en 1928, laisse dégager sous l'action de l'acide nitreux une proportion de gaz non absorbable par la solution alcaline de permanganate supérieure (125 0/0) à celle que prévoit la théorie pour la décomposition du seul groupement aminogène existant dans la molécule.

Il ressort de là, que la détermination de l'aminogène des peptides présente des complications, dont l'existence doit être prise en considération pour l'étude de la marche de celles des hydrolyses acides des protéides, qui se passent avec moins de régularité que dans le cas de la fibroïne de soie.

Société chimique de France. — Section de Marseille

SÉANCE DU 1er JUIN 1929.

Présidence de M. MOITESSIER, *président.*

COMMUNICATIONS

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

Surfusion du sucre de canne.

M. A. TIAN. — Du saccharose fondu dans des conditions convenables pour éviter son altération (1) reste liquide par refroidissement et demeure, semble-t-il, indéfiniment à l'état surfoudu s'il est maintenu dans une atmosphère sèche. Il a été, en effet, possible de conserver du sucre surfondu, en présence de P^2O^5, depuis 5 ans sans qu'un commencement de cristallisation se manifeste. Au contraire, exposé à l'air atmosphérique, les lamelles vitreuses perdent

(1) TIAN, CALVET et CORRIÉRAS, *Bull. Soc. chim.* (4), 1924, t. 35, p. 934.

leur transparence en quelques jours en se transformant en sucre ordinaire.

La vapeur d'eau agit donc comme un catalyseur. Comme le sucre surfondu pur est, ainsi qu'il a été montré antérieurement, beaucoup plus soluble dans l'eau que le sucre cristallisé, on peut expliquer l'action catalytique de l'eau dans une atmosphère où le sucre surfondu est déliquescent, par la formation d'une solution sursaturée par rapport au sucre ordinaire, solution qui abandonnerait ensuite des cristaux de ce dernier.

Pour vérifier cette hypothèse et suivre le mécanisme de la cristallisation on a étudié ce phénomène par deux méthodes distinctes :

1° En suivant la variation de poids d'échantillons placés dans une série d'enceintes où régnaient des tensions de vapeur d'eau déterminées, on a constaté qu'il y avait fixation d'eau, puis après un maximum de poids présenté par chaque échantillon, déshydratation, et finalement on retrouve le poids primitif du sucre surfondu. En même temps les lamelles perdent leur transparence.

Toutefois, dans une atmosphère très humide, le sucre cristallisé étant lui-même déliquescent (pression de vapeur supérieure à 13 mm. à 16°) la fixation d'eau, très rapide au début, n'est pas réversible ; et, d'autre part, dans une atmosphère très sèche (pression de vapeur de quelques millimètres) le sucre surfondu ne condense pas d'eau et reste inaltéré.

La catalyse n'est donc possible que si la vapeur d'eau exerce une pression suffisante. Cela prouve que le sucre surfondu n'est déliquescent que pour une certaine humidité, et du même coup que sa solubilité est limitée, fait qu'il avait été impossible de vérifier directement à cause de l'instabilité des solutions concentrées de sucre surfondu.

L'eau et le sucre liquide ne sont donc pas, à la température ordinaire, des liquides miscibles en toutes proportions.

2° La catalyse de cristallisation du sucre a été ensuite suivie par une méthode calorimétrique en utilisant un microcalorimètre de l'auteur (1).

On a placé du sucre surfondu pur dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau émise par $PO^4Na^2H,12H^2O$ ($p = 9$ mm.). Au début on constate une absorption de chaleur, puis une production de chaleur, celle-ci atteignant son maximum après trois heures, pour diminuer graduellement et devenir imperceptible au bout de quelques jours.

L'absorption de chaleur est due à la dissociation de l'hydrate salin. Cette absorption est légèrement atténuée par l'effet thermique qui accompagne la dissolution (exothermique comme l'auteur l'a constaté) du sucre surfondu. Le dégagement de chaleur qui lui succède est dû à une double cause : cristallisation du sucre et reconstitution de l'hydrate salin. Le phénomène global se réduit donc à la solidification du sucre et la quantité de chaleur totale, enregistrée par l'appareil fonctionnant en intégrateur, donne une valeur approchée de la chaleur de fusion du sucre.

(1) *C. R.*, 1924, t. 178, p. 705.

Sur un nouveau modèle de burettes graduées.

M. A. TIAN. — Une description de ces burettes graduées destinées à la volumétrie de précision paraîtra au *Bulletin* dans la rubrique des appareils de laboratoire.

Sur certaines huiles d'animaux marins.

M. Marcelet, en 1925, avait montré que l'on pouvait distinguer chez le dauphin plusieurs huiles de tête et en avait étudié trois.

MM. L. MARGAILLAN et H. REYBAUD ont étudié 13 échantillons d'huiles préparés avec soin à partir des masses adipeuses prélevées en 13 points bien définis d'un même tursiops (femelle de 2^m,50 de long) par MM. van Gaver et Timon-David.

Ainsi qu'on s'y attendait, ils ont trouvé des constantes extrêmement différentes d'un échantillon à l'autre, mais M. Margaillan ayant reporté sur un dessin de l'animal la valeur des principaux indices montre que *ces variations ne sont pas désordonnées* : les indices d'iode, par exemple, croissent depuis le nez (36) jusqu'à la région postérieure ventrale (149), de la région dorsale à la région ventrale, etc.

Parfois les variations sont légères quand on passe d'une région à l'autre, dans la partie postérieure, par exemple, très considérables par contre pour deux régions très voisines dans la partie antérieure. On observe ainsi des variations considérables entre le lard des parties internes (65) et externe (189) de la mâchoire inférieure. Et ceci se retrouve, très régulièrement dans deux autres variétés de delphinidés étudiées en même temps, et qui ont fourni 5 + 9 autres échantillons d'huiles.

(Pour les indices de Reichert les variations sont aussi régulières mais en sens inverse).

Pour faire une étude scientifique de ces huiles animales il faut donc préciser *très exactement* l'origine de la graisse et *savoir délimiter* les prélèvements. Sinon, l'accumulation des documents risque fort de demeurer stérile et même d'embrouiller les questions.

Contribution à l'étude des acides non saturés des huiles et graisses d'insectes.

M. TIMON-DAVID. — Je me suis attaché à déterminer le pourcentage d'acides liquides que renferment les huiles et graisses d'insectes étudiées. Ce résultat peut être atteint par le procédé de Varrentrapp et ses variantes, ou par calcul basé sur les indices d'iode externe et interne ; ce sont les chiffres obtenus par ce dernier procédé que j'expose ici ; je donne dans quelques cas l'indice d'iode de l'huile ou de la graisse, celui des acides gras insolubles, celui des

acides liquides séparés selon Tortelli et Ruggieri, et le rapport du premier au dernier de ces indices égal au pourcentage en acides liquides.

	Ind. d'iode externe	Ind. iode ac. gras insoluble	Ind. iode ac. liquide (ind. iode interne)	Rapport $\frac{\text{ind. iode ext.}}{\text{ind. iode int.}} \times 100$
Ergates faber	68,5	70,4	92,7	73,8
Cetonia aurata............	71,2	72,5	87,9	81,0
Pyrausta nubilalis.........	80,8	84,3	98,4	82,1
Camponotus vagus.........	68,6	71,8	93,9	73,0
Rhynchophorus palmarum.	39,8	40,2	98,3	40,5
Colaspidema atra..........	113,4	123,2	165,5	68,5
Leptinotarsa decemlineata..	108,6	116,3	149,9	72,1
Thaumetopœa pityocampa..	112,0	113,8	141,2	79,3

L'examen de ce tableau permet quelques constatations intéressantes : dans tous les cas (sauf chez *Cetonia aurata*) l'indice d'iode des acides liquides est supérieur à 90, ce qui montre la présence d'acides moins saturés que l'acide oléique ; on remarque en outre que ces acides liquides se rangent en deux groupes très nets, le premier oscillant de 95, le second dépassant 140.

L'acide oléique existe, comme il fallait s'y attendre, dans de nombreux cas ; H. Thoms (1) l'avait déjà signalé dans la graisse de *Myelobia smerinthe* et Tsujimoto (2) dans l'huile de chrysalides de vers à soie. En oxydant par le permanganate alcalin les acides liquides de *Pyrausta nubilalis*, j'ai obtenu un acide fondant après de nombreuses recristallisations dans l'alcool à 125°, et dont le poids moléculaire, déterminé avec grand soin, était égal à 302,4. Il s'agit d'un produit identique à celui obtenu par Ljubarsky (3) en oxydant les acides de l'huile de phoque et qui doit être considéré comme un mélange équimoléculaire d'acides dioxystéarique et dioxypalmitique correspondant à un mélange d'acides oléique et palmitoléique.

La présence des acides linolénique et isolinoléique avait déjà été signalée par Tsujimoto dans l'huile de chrysalides de vers à soie ; j'ai pu établir que ce fait n'est pas isolé. En étudiant les dérivés bromés des corps gras retirés des insectes, j'ai été amené (4) à distinguer plusieurs catégories : certaines huiles ne fournissent, sous l'action du brome, aucun précipité et demeurent parfaitement limpides (*Ergates faber*, *Pyrausta nubilalis*) ce qui établit l'absence

(1) *Arb. aus d. Pharm. Inst. d. Universität*, Berlin, 1913, p. 180.
(2) *Journ. coll. Eng. Imp. University*, Tokio, 1908.
(3) *Journ. prakt Ch.*, 1898, p. 26.
(4) *C. R.*, t. 188, p. 1, 122.

d'acide linolénique. Dans d'autres cas, un précipité plus ou moins abondant prend naissance ; j'ai obtenu les chiffres suivants :

Saturnis Pernyi	14,7 0/0
Pieris brassicæ	14,3 —
Thaumetopœa pityocampa	2,1 —
Leptinotarsa decemlineata	3,1 —
Colaspidema atra	6,3 —

En bromant les acides liquides de *Colaspidema atra*, j'ai obtenu un acide hexabromostéarique fondant à 178°,5. Un dosage de brome, pratiqué sur ce produit, a donné 62,9 0/0 contre 63,3 (théorique). En bromant les acides de chenilles de *Pieris brassicae*, j'ai isolé un acide identique fondant à 180°. Tous ces acides sont entièrement solubles dans le benzène.

Ces faits montrent que l'acide linolénique paraît assez répandu chez les insectes, particulièrement chez les lépidoptères et chez les coléoptères chrysomélides.

Sur la valeur de la détermination de l'indice d'iode pour les huiles de graissage.

M. P. Massot. — Au cours d'études poursuivies pendant plusieurs années de concert avec les ingénieurs de sociétés d'électricité, M. Massot a vu que les huiles à transformateurs qui présentent à l'origine un indice d'iode notable, sont de celles qui donnent, par la suite, le plus d'ennuis par formation de dépôts ; il est arrivé à cette conclusion que toute huile à transformateur, dont l'indice d'iode serait trouvé supérieur à 1 devrait être rejetée.

L'indice d'iode est déterminé par la méthode de Hübl sur un gramme de substance, en portant la durée de contact à 24 heures.

Par la suite, en liaison avec des ingénieurs de la marine, M. Massot s'est rendu compte que la détermination de l'indice d'iode offre également une importance considérable pour les lubréfiants *minéraux* particulièrement pour ceux qui sont soumis à un chauffage prolongé (moteurs à explosion, machines à vapeur surchauffée). Les études sont plus difficiles dans ce cas que dans celui des huiles à transformateurs (par suite de toutes les causes qui contribuent à souiller l'huile en service). Il faut savoir saisir les occasions d'études ; M. Massot donne un exemple particulièrement typique.

Comme conclusion, il lui paraît désirable — bien que cela ne figure pas aux cahiers des charges — de procéder à la détermination de l'indice d'iode des huiles *minérales* destinées aux moteurs à *grande puissance*, détermination assez rapide par elle-même, qui permet, dans le cas ou on a à choisir entre plusieurs échantillons, de porter son attention du côté des huiles minérales les plus saturées. L'idéal serait probablement d'atteindre à l'indice d'iode nul.

Société chimique de France. — Section de Nancy

SÉANCE DU 8 JUIN 1929.

MM. VAVON et PALIOT ont étudié les *p*-pseudobutylcyclohexanols *cis* et *trans*.

Le *p*-pseudobutylphénol, obtenu par condensation du phénol et de l'alcool isobutyliquc en présence de $ZnCl^2$, est hydrogéné par le noir de platine en un mélange de cyclohexanols où domine l'isomère *cis*. On isole celui-ci en soumettant le phtalate acide du mélange à une saponification fractionnée suivie de cristallisations dans la ligoïne et le benzène.

L'alcool *trans* est obtenu par isomérisation, sous l'action de la chaleur du dérivé sodé de l'alcool brut d'hydrogénation et purification par le phtalate acide :

	p-Pseudobutylhexanol.	Phtalate acide.	Phénykuréthane.
Trans..........	F = 80-80°,5	138-139	158-159
Cis	F = 83-83°,5	139-140	90-91

La courbe des points de fusiou des mélanges des 2 alcools présente un maximum F. 83-84° pour une partie de *trans* et 2 de *cis*. C'est cette combinaison moléculaire que l'on obtient quand on purifie l'alcool brut d'hydrogénation par cristallisation.

Les constantes de vitesse de saponification des 2 phtalates sont :

		T = 39	T = 60
Dans l'alcool à 75°.................	Cis	0,32	4,17
	Trans	1,05	15,5
		T = 39	T = 60
Dans l'eau.........................	Cis	0,051	0,64
	Trans	0,78	4,2

D'autre part l'*o*-pseudobutylphénol a été obtenu par la suite des réactions pseudobutylbenzène ⟶ dinitro ⟶ *p*-amino-*o*-nitro ⟶ *o*-nitro ⟶ *o*-amino ⟶ *o*-pseudobutylphénol (cette série de réactions, jusqu'à l'*o*-amino vient d'être réalisée par Schœsmith et Mackée, *Chem. Soc.*, t. **133**, p. 2334, 1928).

L'o-pseudobutylphénol distille à 106° sous 16 mm. et donne une phényluréthane fondant à 131-132°. Son coefficient d'extractibilité à l'éther à partir de sa solution alcaline est de 97 0/0. C'est de tous les phénols étudiés jusqu'à ce jour, celui qui a le plus fort coefficient d'extractibilité.

M. VAVON et M[lle] A. PERLIN étudient les *o*-méthylcyclohexanols *cis* et *trans*. L'alcool *cis* est obtenu par hydrogénation de l'o-méthyl-

cyclohexanone au noir de platine en milieu acétochlorhydrique. L'alcool *trans* est retiré de l'*o*-méthylcyclohexanol Poulenc. Dans les deux cas la purification se fait par l'intermédiaire du phtalate acide.

Les constantes des dérivés des 2 alcools sont les suivantes :

	Phényl-uréthane.	Phtalate acide,	Succinate acide.	*p*-Nitro-benzoate.	Dinitro-benzoate.
Trans.....,	104-105°	124-125°	43-44°	65°	94-100°
Cis.........	93°	104-105°	41-41°,5	55-56°	115°

Le dérivé sodé de l'alcool *cis*, chauffé à 180°, s'isomérise en dérivé *trans*.

D'autre part, par oxydation chromique, ces deux alcools donnent la même o-méthylcyclohexanone (identité vérifiée par le point de fusion des semicarbazones, des semicarbazides et de leur mélange).

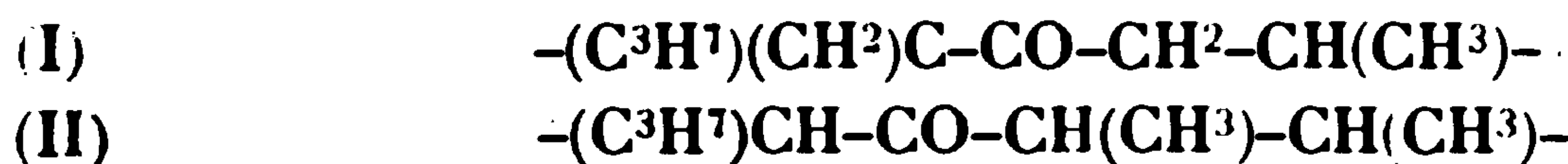
L'éthérification des 2 alcools par l'acide acétique, avec ou sans catalyseur, se fait avec des vitesses peu différentes. La saponification des éthers est nettement plus rapide pour le *trans* que pour le *cis* : ainsi à 39° et dans l'eau les constantes de vitesse sont de $K_{cis} = 0{,}28$, $K_{trans} = 0{,}77$ pour les phtalates et $K_{cis} = 0{,}67$, $K_{trans} = 1{,}97$ pour les succinates.

Les constantes physiques qui figurent dans le tableau ci-dessus sont en accord avec les données de la bibliographie pour les dérivés *trans*, mais non pour les dérivés *cis*. Ce travail est poursuivi en vue de préciser si cette discordance doit être attribuée ou non à l'existence de plusieurs formes cristallines dans le cas des dérivés *cis*.

Phénomènes d'orientation dans la série de la β-méthylcyclohexanone.

MM. Cornubert et Humbau ont poursuivi l'étude de ces phénomènes (voir *Bull.*, t. **43**, p. 805; 1928) en examinant la méthylation de la *l*-menthone et l'allylation de la β-méthylcyclohexanone inactive après sodation à l'amidure de sodium.

La méthylation de la *l*-menthone conduit à la cétone I obtenue pure par traitement fractionné du produit brut de méthylation au moyen de la semicarbazide. Cette cétone I bout à 100° sous 17 mm. Quant au produit brut de méthylation, il contient peut-être une trace de la cétone II préparée par hydrogénation de l'oxyméthylènementhone et qui donne une combinaison tétrahydropyronique fondant à 99-100°.

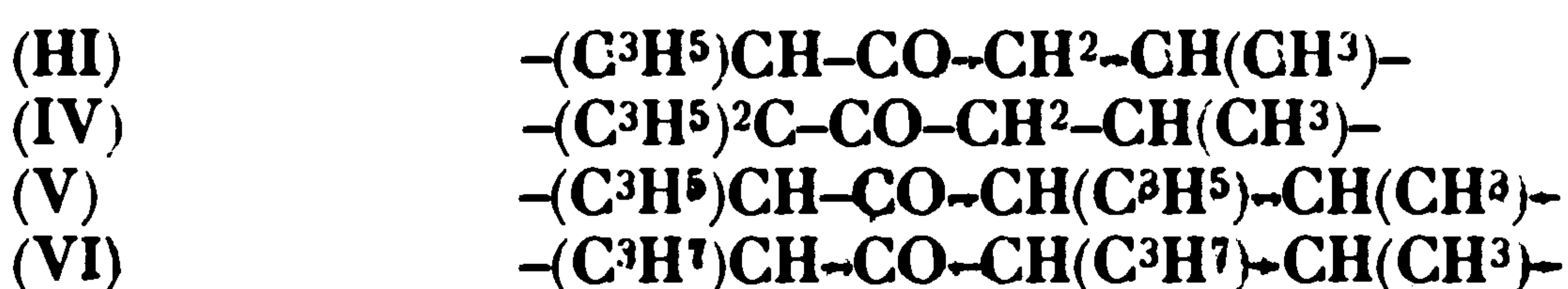

(I) $-(C^3H^7)(CH^2)C-CO-CH^2-CH(CH^3)-$

(II) $-(C^3H^7)CH-CO-CH(CH^3)-CH(CH^3)-$

Ainsi, contrairement à ce que pensait Martine (*Ann. chim. phys.* (8), 1904, t. **3**, p. 49), cette méthylmenthone d'alcoylation n'est pas symétriquement substituée en α.α'.

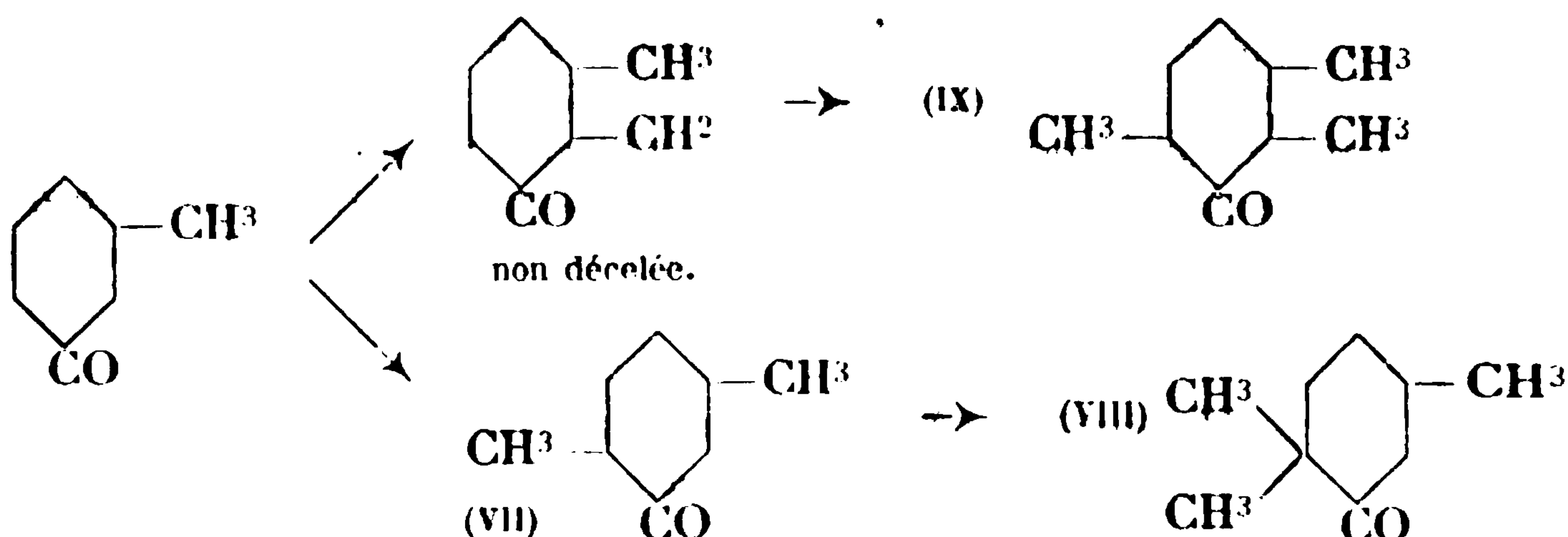
L'allylation de la β-méthylcyclohexanone inactive semble se faire

d'après le processus suivant ; cétones III puis IV d'après l'étude de l'action de l'aldéhyde benzoïque sur les dérivés propylés correspondants sous l'influence de l'acide chlorhydrique. La cétoue monopropylée provenant de la cétone III a donne deux combinaisons tétrahydropyroniques fondant respectivement à 88-90° et 127-128°. La cétone dipropylée (Eb. = 130-131° sous 23 mm.) provenant de la cétone IV a fourni une combinaison benzylidénique fondant à 83°,5-84°. La cétone V n'a pu être décelée par l'intermédiaire de la cétone VI; cependant cette dernière engendre une combinaison tétrahydropyronlque F. 156-157° :



(III) $-(C^3H^5)CH-CO-CH^2-CH(CH^3)-$
(IV) $-(C^3H^5)^2C-CO-CH^2-CH(CH^3)-$
(V) $-(C^3H^5)CH-CO-CH(C^3H^5)-CH(CH^3)-$
(VI) $-(C^3H^7)CH-CO-CH(C^3H^7)-CH(CH^3)-$

Ces résultats ont fait reprendre aux auteurs l'étude de la méthylation de la β-méthylcyclohexanone inactive. En méthyiant la cétone VII ils n'ont obtenu que la cétone VIII et n'ont pas pu déceler la moindre trace de cétone IX. Par suite ils donnent maintenant comme schéma de méthylation, le schéma suivant :



L'étude de ces phénomènes d'orientation est poursuivie.

M. Cornubert tient à ajouter que la détermination de la constitution du dérivé diallylé de la β-méthylcyclohexanone, montre que la théorie d'Auwers des groupes géminés ne permet pas d'interpréter les anomalies de la réfraction moléculaire chez les polyallylcyclohexanones (*Ann. chim.*, 1921, t. **16**, p. 141).

Sur les aluminates de chaux.

MM. A. Travers et J. Sehnoutka exposent ce qui suit :

La question des aluminates de calcium hydratés est restée jusqu'ici assez obscure. Nous avons réussi à identifier trois formes cristallines : l'aluminate tricalcique $Al^2O^3.3CaO.21H^2O$, cristallisé en longues aiguilles, qui est une combinaison définie très nette et deux aluminates plus calciques dont les compositions varient de $Al^2O^3.3CaO.12H^2O$ à $Al^2O^3.4CaO.12H^2O$, le premier, cristallisé en sphérolithes microscopiques (identiques à ceux indiqués par

M. Le Chatelier), le deuxième est cristallisé sous forme de petits hexagones très réguliers. Par clairçage avec HCl $n/10$ nous avons démontré que ces deux derniers étaient des mélanges (probablement des solutions solides) d'aluminate tricalcique et de chaux hydratée. La préparation des aluminates de calcium hydratés est fixée par le p_H des eaux-mères : l'aluminate tricalcique se forme dans les limites de $p_H = 11{,}57$ jusqu'à 11,62, les sphérolithes 11,62-11,79, les hexagones 11,79-11,89. Ces limites doivent être strictement respectées, autrement on n'obtient que des mélanges des diverses formes avec même de l'alumine et de la chaux. Par une addition renouvelée d'eau on arrive à dissoudre intégralement tous ces aluminates; le résidu insignifiant est formé de quelques cristaux de $CaCO^3$. Cette observation contredit les résultats de M. Lafuma (*), d'après lequel « les aluminates de calcium, traités par l'eau, se décomposent avec dépôt d'alumine gélatineuse ».

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 69. — L'absorption de la lumière violette par les substances organiques (X); par L. KWIECINSKI et L. MARCHLEWSKI.

(19.3.1929.)

Dans le présent travail nous donnons les résultats de nos recherches sur l'absorption des rayons ultra-violets par une série de sucres dont nous n'avons pas tenu compte dans notre étude précédente. Nous donnons également les spectres des deux alcools les plus importants, le mannitol et le dulcitol, ainsi que, ceux de certains glucosanes qui méritent d'attirer l'intérêt parce qu'il faut admettre deux groupements cycliques dans leurs molécules. Nous avons montré dans notre travail précédent que, contrairement à l'opinion de certains auteurs, les sucres réducteurs ne produisent pas d'absorption sélective en dehors du lévulose, pour lequel on n'est cependant pas encore absolument sûr si les méthodes de purification appliquées à cette substance peuvent être considérées comme suffisantes. Les recherches sur d'autres sucres à pouvoir réducteur, qu'il s'agisse de sucres simples ou composés, confirment les résultats que nous avons obtenus précédemment. Nous avons étudié l'arabinose, le maltose, le raffinose et le saccharose et nous avons pu observer que lorsque les produits examinés étaient préalablement bien purifiés, on ne pouvait constater le phénomène de l'absorption de sélection dans leurs spectres. Les procédés de purification sont en général relativement difficiles ainsi que le prouve l'exemple du saccharose. En effet, cette substance ne donne plus, il est vrai d'absorption de sélection même après des purifications

(*) LAFUMA, *Thèse de Doctorat*, Paris 1925, p. 25.

relativement pas très soigneuses, ce qui ne l'empêche pas cependant de contenir des traces de composés qui augmentent son pouvoir d'absorber la lumière à ondes courtes. Après avoir obtenu une préparation de saccharose qui se distinguait par toutes les propriétés de la préparation la plus pure que connaisse la littérature scientifique, nous la comparâmes avec une préparation provenant du Bureau of Standards à Washington, puis avec une autre qui nous avait été offerte par le Laboratoire central des raffineries de sucre à Varsovie. A en juger par le pouvoir de l'absorption, cette dernière préparation était la plus pure, quoique les autres propriétés, en particulier la déviation du plan de la lumière polarisée, fussent pareilles pour l'une et l'autre substance.

L'étude des glucosanes que nous devons à l'amabilité de M. le professeur A. Pictet, à Genève, nous a appris que pour ces substances également, l'absorption de sélection s'explique uniquement par des impuretés.

Nous avons dans tous les cas pu en fournir la preuve pour le composé β, la modification α donnant une absorption sélective mais il faut certainement l'attribuer aux impuretés qu'il était impossible d'éliminer, vu la petite quantité de cette préparation que nous avions à notre disposition.

Quoi qu'il en soit, la façon dont se comportait le composé β est une preuve que les systèmes cycliques de sucres et de leurs dérivés ne donnent pas lieu à l'absorption de sélection. Cette conclusion est confirmée également par l'étude des glucosides les plus simples, dont nous aurons lieu de parler prochainement.

Nous nous sommes servis dans nos recherches, comme dans les précédentes, du photomètre à secteur où la source de lumière était représentée par une étincelle électrique d'une forte tension entre les électrodes de Jones.

Nous avons ces temps derniers fait une série d'essais aux différentes sources de lumière et nous avons abouti à la conclusion que les électrodes de Jones se prêtent le mieux à ce genre de recherches.

Désirant obtenir des résultats aussi exacts que possible, nous avons photographié comme dans nos travaux précédents deux solutions différentes, dont les concentrations équivalaient au rapport de 1 : 2 et où la longueur des couches soumises à l'action de la lumière correspondait au rapport de 2 : 1. Nous pûmes nous rendre compte à cette occasion que la loi de Beer était toujours applicable aux cas étudiés.

Pour éviter les longueurs, nous ne donnons que les valeurs moyennes correspondant à deux plaques qui ont permis d'obtenir des résultats suffisamment rapprochés.

d-Arabinose.

La préparation telle qu'on sela procure dans le commerce et dont nous nous sommes servis comme point de départ de nos recherches, n'était pas très pure. Elle se dissolvait dans l'eau en donnant une solution jaunâtre tirant sur le brun et foudait à une température

d'environ 146-147°, $[\alpha]_D^{17} = 88°,85$, et contenait 0,425 0/0 de cendres. Des recherches sur cette préparation permirent d'observer une bande d'absorption à proximité de λ 2800. Nous l'avons cristallisé trois fois dans de l'eau ; pour exclure la possibilité d'une décomposition sous l'influence de températures plus élevées, nous avons procédé à la concentration des solutions dans le vide, au-dessus de chlorure de calcium. Nous pouvions obtenir ainsi des cristaux qui se dissolvent dans l'eau pour donner une solution incolore ; fondaient à temp. de 155°, $[\alpha] = 103°,54$, et contenaient à peine 0,06 de cendres. Cette préparation ne produisait pas de sélection d'absorption et était en général tout à fait transparente.

Préparation 1. — P. F. 146-147°, teneur en cendres 0,62 0/0 $[\alpha]_D^{17} = 88°,85$.

Le tableau ci-dessous permet de se rendre compte de la diminution de la rotation spécifique qu'occasionne la solution fraîchement préparée.

	α	$[\alpha]_D$	Diminution de α par minute
9′	27.75	133.41	1.78
10	27.38	131.63	1.61
12	26.71	128.41	1.54
15	25.75	123.80	1.39
20	24.30	116.82	1.15
25	23.10	111.06	0.86
30	22.21	106.78	0.45
60	19.39	93.22	0.06
2h	18.60	89.42	0.0002
6	18.48	88.55	0.0000
21	18.48	88.55	

Absorption de la lumière.
Plaque 720, concentration $0^{mol},05$
$d = 2,0$ cm.

α	λ		
0.00			
0.10	4080		
0.20	3600		
0.30	3358		
0.40	3214		
0.50	3100		
0.60	3021,	2538,	2508
0.70	2932,	2658,	2422
0.80	2840,	2750,	2358
0.90			2322
1.00			2286
1.10			2254

Plaque 721, concentration $0^{mol},1$
$d = 2,0$ cm.

α	λ		
0.00			
0.10	4340		
0.20	3650		
0.30	3408		
0.40	3238		
0 50	3138		
0.60	3040		
0.70	2916,	2640,	2458
0.80	2832,	2742,	2386
0.90			2344
1.00			2308
1.10			2258

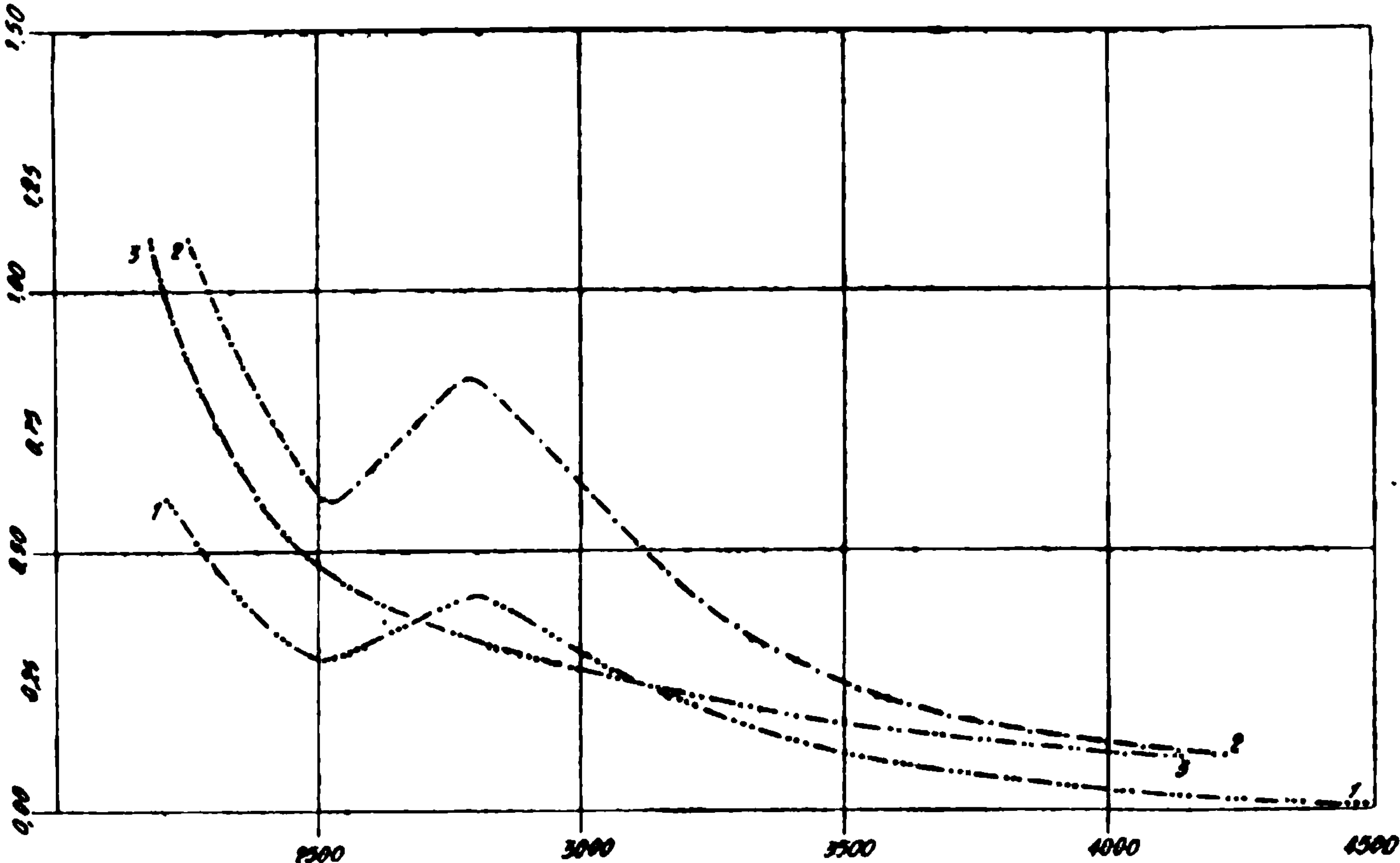


Fig. 1.

La courbe 1 de la fig. 1 représente l'absorption que provoque la solution la plus diluée tandis que la courbe 2 correspond à l'absorption que produit la solution plus concentrée.

Préparation 2. — Cette préparation était de l'arabinose provenant de l'usine du Dr Schuchardt. Elle a été cristallisée à trois reprises dans de l'eau. P. F. 155°, teneur en cendres 0,06 0/0, $[\alpha]_D^{17} = 103°,24$.

Le tableau suivant indique la diminution de la rotation provoquée par la solution fraîchement préparée, en rapport avec le temps.

	α	$[\alpha]_D$	Diminution de α par minute
9′	30.85	154.24	2.82
10	30.29	151.42	2.91
12	29.12	145.59	2.08
15	27.87	139.34	1.67
20	26.20	130.99	1.31
25	25.00	121.44	0.96
30	23.93	119.64	0.42
60	21.37	106.84	0.05
2h	20.73	103.64	0.004
6	20.71	103.54	0.000
24	20.71	103.54	

Absorption de la lumière. Concentration : $0^{mol},5$ p. litre, $d = 2$ cm.

α	λ (Valeurs moyennes des plaques 731, 732)	α	λ (Valeurs moyennes des plaques 731, 732)
0.00		0.60	2385
0.10	4140	0.70	2324
0.20	3314	0.80	2273
0.30	2884	0.90	2229
0.40	2610	1.00	2206
0.50	2468	1.10	2184

Nous appuyant sur des valeurs moyennes, nous avons tracé la troisième courbe d'où il résulte que l'arabinose purifié ne provoque pas d'absorption de sélection.

Maltose.

La préparation 1 provenait de l'usine de de Haën. Elle contenait 0,10 0/0 de cendres, $[\alpha]_D^{20} = + 136°,36$.

Absorption de la lumière. Plaque 727, concentration $0^{mol},2$ p. litre, $d = 1$ cm.; plaque 728, conc. $0^{mol},1$ p. litre, $d = 2$ cm.

α	Valeurs moyennes λ		
0.0			
0.1	3910		
0.2	3495		
0.3	3209		
0.4	3156		
0.5	3045		
0.6	2950		
0.7	2886		
0.8	2802,	2617,	2370
0.9			2329
1.0			2308
1.1			2286
1.2			2273
1.3			2257
1.4			2239
1.5			2221

Comp. fig. 2, courbe 1.

Préparation 2. — La préparation précédente était cristallisée trois fois dans de l'eau, de sorte que les composés minéraux étaient éliminés et que la rotation spécifique était légèrement augmentée, soit $[\alpha]_D^{20} = 134°,84$. Il faut procéder à la cristallisation avec le plus grand soin et il importe de ne pas surchauffer la préparation. Le procédé le plus indiqué consiste à concentrer dans le vide la solution préparée à froid en la plaçant au-dessus du chlorure de calcium.

On s'aperçoit par le tableau suivant du changement de la rotation spécifique en rapport avec le temps.

	α	$[\alpha]_D^{20}$		α	$[\alpha]_D^{20}$
8'	23.59	121.49	45'	24,80	127.73
10	23.79	122.52	60	25.20	129.78
12	33.89	123.04	2h	25,90	133.86
15	24.00	123.61	6	26.46	136.28
30	24.45	125.92	24	26.57	136.84

Absorption de la lumière. Concentration $0^{mol},2$ par litre, $d = 2$ cm. Valeurs moyennes, plaques 834, 835, 836).

α	λ	α	λ
0.00.....		0.40.....	2631
0.05.....		0.45.....	2557
0.10.....	4553	0.50.....	2487
0.15.....	3493	0.55.....	2426
0.20.....	3173	0.60.....	2390
0.25.....	2997	0.65.....	2361
0.30.....	2832	0.70.....	2340
0.35.....	2738	0.75.....	2321

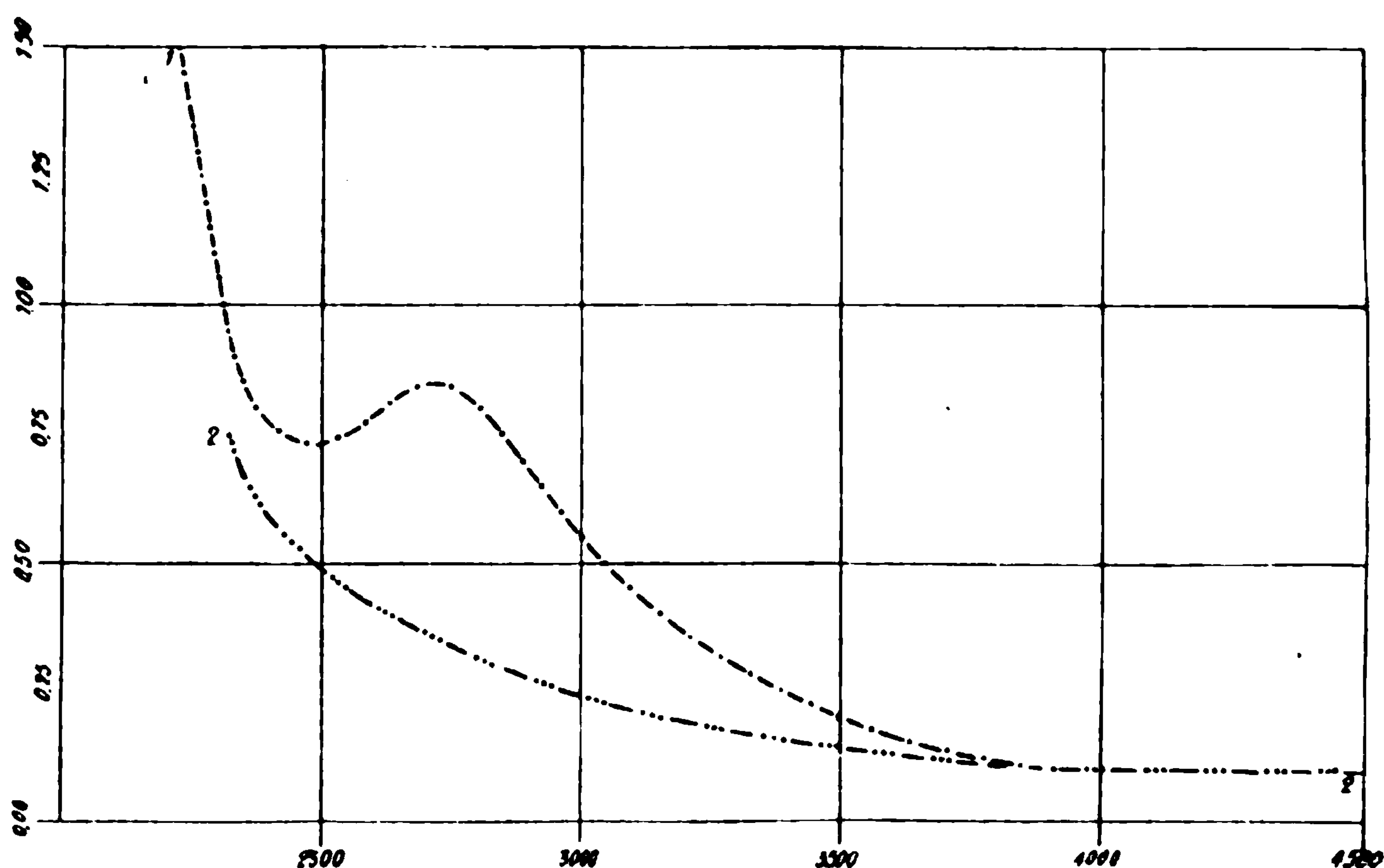


Fig. 2.

Il résulte de ces données que le maltose pur ne provoque pas d'absorption de sélection (courbe 2, fig. 2).

Saccharose.

Les constantes physiques du saccharose dont parlent différents auteurs ne sont pas les mêmes. Cette circonstance trouve probablement son explication dans le fait établi, il n'y a pas longtemps, qu'à l'état cristallin, le saccharose est un mélange de deux variétés de cette substance. D'après Lippmann, le saccharose cristallisé dans de l'alcool méthylique, fond à une température de 169-170°, tandis que dans l'alcool éthylique on la voit fondre à 179-180°. La rotation spécifique est en fonction de la concentration et on la voit augmenter dans des proportions relativement faibles dans des solutions diluées. Tollens et Schmutz ont donné la formule d'inter-

polation qui permet de calculer la rotation spécifique pour différentes concentrations. Cette formule est la suivante :

$$[\alpha]^{20}_{D} = 66.810 - 00.15553\,p - 0.000052462\,p^2$$
$$[\alpha]^{20}_{D} = 64.730 + 0.026045\,q - 0.000052462\,q^2$$

P représente les pour-cents du poids du saccharose, tandis que *q* exprime les mêmes pour-cents pour l'eau.

Nous avions à notre disposition 4 échantillons de saccharose, dont les propriétés étaient assez différentes.

La première préparation que nous avons obtenue il y a six ans dans notre laboratoire, a été cristallisée dans de l'eau et précipitée dans la solution aqueuse avec de l'alcool éthylique. P. F. 166°, $[\alpha]^{15}_{D} = +66°,6$.

Seconde préparation. — La préparation mentionnée ci-dessus était cristallisée dans un mélange d'eau et d'alcool méthylique. Après avoir séché la préparation pendant 3 jours dans le vide, le point de fusibilité a été constaté à 180° ; il décrût à 175° huit jours plus tard et atteignit 177° après 14 jours. $[\alpha]^{20}_{D} = +66°,5$.

Troisième préparation. — Nous avons obtenu ce produit de M. le professeur Smólenski à Varsovie, mais il provenait du Bureau of Standards à Washington. Fusibilité 169-170°, $[\alpha]^{20}_{D} = 66°,529°$.

Quatrième préparation. — Ce produit provenait du Laboratoire central de sucreries à Varsovie, Fusibilité 172-173°, $[\alpha]^{16}_{D} = +66°,58$.

Les valeurs $[\alpha]_D$ calculées d'après la formule de Tollens pour les différentes préparations sont les suivantes :

(1)	$p = 8.2801$,	$q = 91.7199$	$[\alpha]^{20}_{D} = +66.477°$
(2)	$p = 16.0488$,	$q = 83.9512$	$= +66.546$
(3)	$p = 26.0000$,	$q = 74.0000$	$= +66.370$
(4)	$p = 16.0471$,	$q = 83.9529$	$= +66.549$

Absorption de la lumière. *Préparation 1.* Concentration : $0^{mol},5$ par litre, $d = 2$ cm.

α	λ Valeurs moyennes des plaques 713, 714.	α	λ Valeurs moyennes des plaques 713, 714.
0.00.........		0.40.........	2465
0.05.........	4180	0.45.........	2430
0.10.........	3343	0.50.........	2401
0.15.........	2945	0.55.........	2371
0.20.........	2775	0.60.........	2340
0.25.........	2652	0.65.........	2315
0.30.........	2574	0.70.........	2290
0.35.........	2514		

Comp. fig. 3, courbe 1.

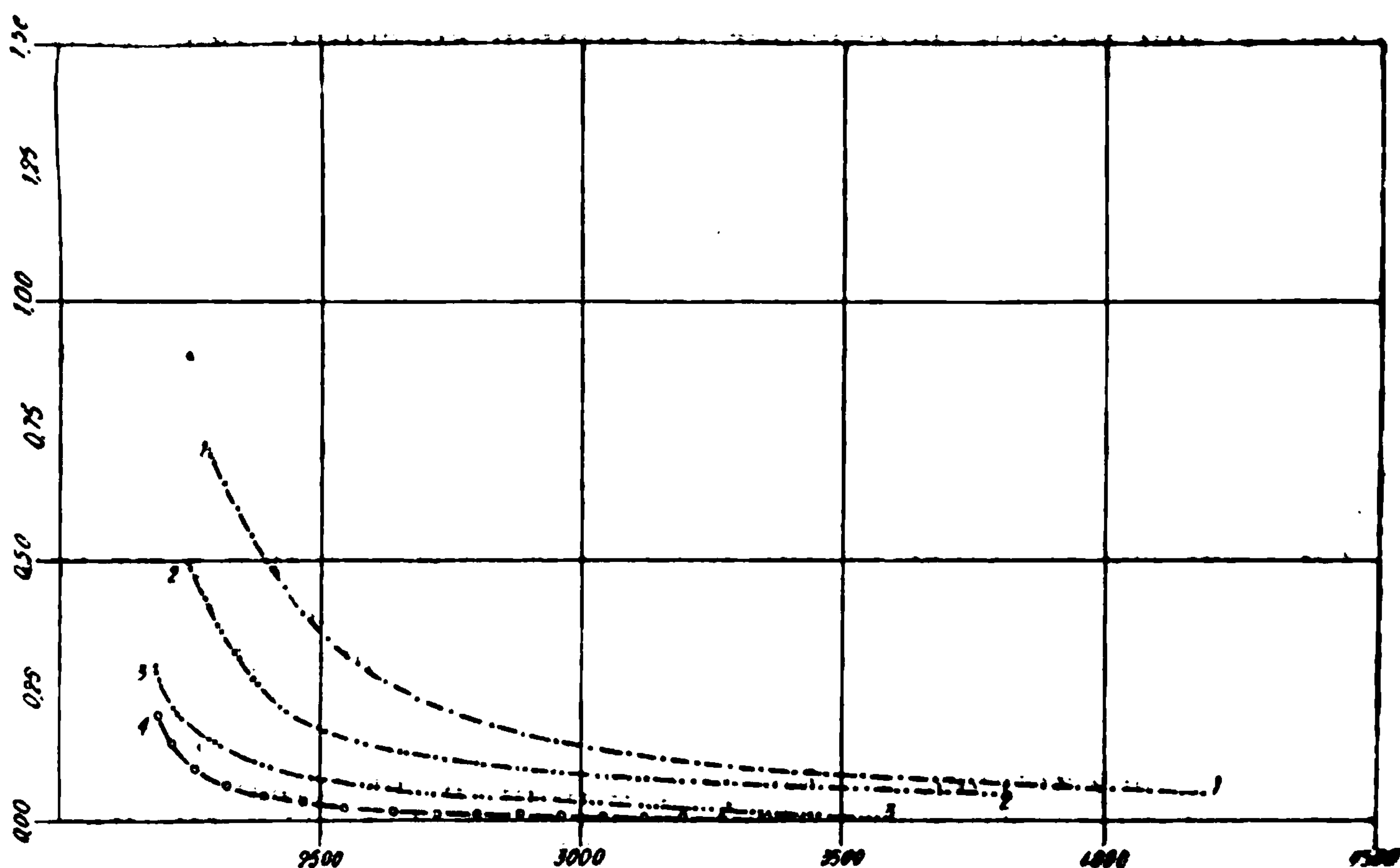


Fig. 3.

Préparation 2. — Concentration 1 mol. p. litre, $d = 1$ cm. (plaque 948) et concentration : $0^{mol},5$ p. litre, $d = 2$ cm. (plaque 949).

α	λ (Valeurs moyennes des plaques 948 et 949.)	α	λ (Valeurs moyennes des plaques 948 et 949.)
0.00.........		0.30.........	2347
0.05.........	3790	0.35.........	2318
0.10.........	2890	0.40.........	2290
0.15.........	2571	0.45.........	2267
0.20.........	2443	0.50.........	2245
0.25.........	2386	0.55.........	

Comp. fig. 3, courbe 2.

Préparation 3. — Plaque 855, concentration : 1 mol. p. litre, $d = 1$ cm., plaque 857, concentration $0^{mol},5$ p. litre, $d = 2$ cm.

α	λ (Valeurs moyennes des plaques 855 et 857.)	α	λ (Valeurs moyennes des plaques 855 et 857.)
0.00.........	3565	0.20.........	2228
0.05.........	2716	0.25.........	2193
0.10.........	2407	0.30.........	2184
0.15.........	2291		

Comp. fig. 3, courbe 3.

Préparation 4. — Plaque 858 correspond à une solution contenant par litre 1 mol., $d = 1$ cm. et plaque 859 à une solution contenant p. litre $0^{mol},5$ p. litre, $d = 2$ cm.

α	λ (Valeurs moyennes des plaques 858 et 859.)	α	λ (Valeurs moyennes des plaques 858 et 859.)
0.00.........	3425	0.15.........	2215
0.05.........	3394	0.20.........	2193
0.10.........	2262		

On s'aperçoit par ce qui précède que le saccharose ne provoque pas d'absorption de sélection et que les différentes préparations étudiées diffèrent légèrement les unes des autres en ce qui concerne la perméabilité aux rayons ultra-violets.

La préparation 4 est la plus perméable à ces rayons, aussi doit-elle être considérée comme la plus pure. Comp. fig. 3, courbe 4.

Raffinose.

Nous n'avons étudié qu'une seule préparation, notamment le produit du commerce fabriqué par E. Merck.

Nous l'avons fait cristalliser trois fois dans un mélange de quantités égales d'eau et d'alcool à 96 0/0. P. F. 81, teneur en cendres 0, $[\alpha]_D^{15} = + 105°,4$.

Ces données s'accordent avec celles qu'on trouve dans la littérature.

Absorption de la lumière. Nous avons étudié une solution contenant $0^{mol},1$ p. litre, $d = 2$ cm.

α	λ (Valeurs moyennes des plaques 716 et 717.)	α	λ (Valeurs moyennes des plaques 716 et 717.)
0.00.........		0.25.........	2392
0.05.........	4350	0.30.........	2331
0.10.........	3090	0.35.........	2291
0.15.........	2660	0.40.........	2267
0.20.........	2491	0.45.........	2246

Fig. 4.

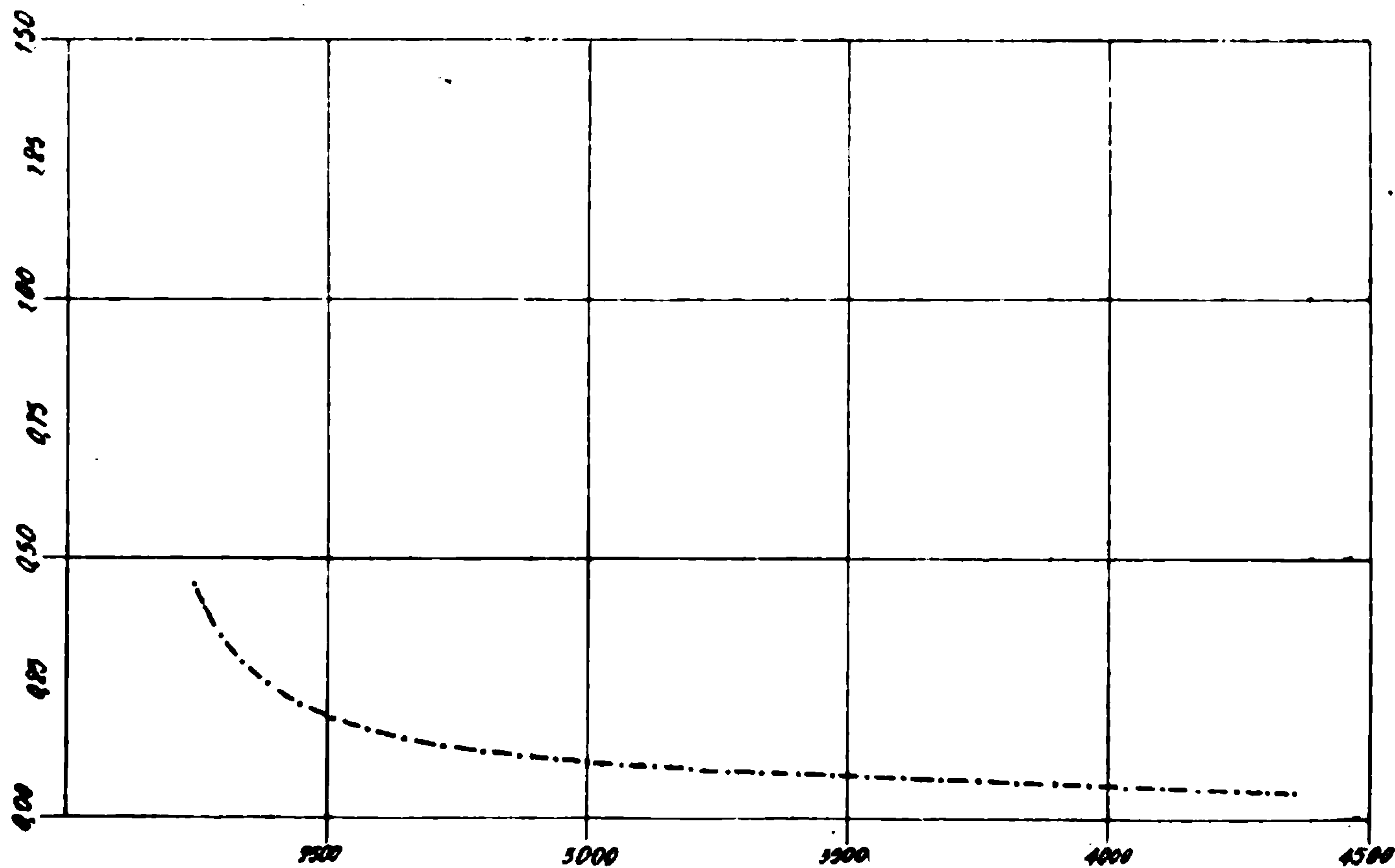


Fig. 4.

Mannitol.

Le produit du commerce fabriqué par E. Merck était cristallisé trois fois dans un mélange composé d'une partie d'eau et de deux parties d'alcool éthylique. P. F. 166°, teneur en cendres 0.

Absorption de la lumière. Concentration : $0^{mol},2$ p. litre, $d = 2$ cm.

α	λ (Valeurs moyennes des plaques 723 et 724.)	α	λ (Valeurs moyennes des plaques 723 et 724.)
0.00.........		0.40.........	2488
0.05.........		0.45.........	2410
0.10.........	4950	0.50.........	2347
0.15.........	3950	0.55.........	2305
0.20.........	3200	0.60.........	2258
0.25.........	2885	0.65.........	2227
0.30.........	2716	0.70.........	2197
0.35.........	2580	0.75.........	2172

Comp. fig. 5, courbe 1.

Dulcitol.

Le produit du commerce était purifié d'une façon analogue que le mannitol. P. F. 186°, pas de cendres.

Absorption de la lumière. Concentration : $0^{mol},2$ par litre, d 2 cm.

α	λ (Valeurs moyennes des plaques 725 et 726.)	α	λ (Valeurs moyennes des plaques 725 et 726.)
0.00.........		0.15.........	2311
0.05.........	4235	0.20.........	2226
0.10.........	2664	0.25.........	2172

Fig. 5, courbe 2.

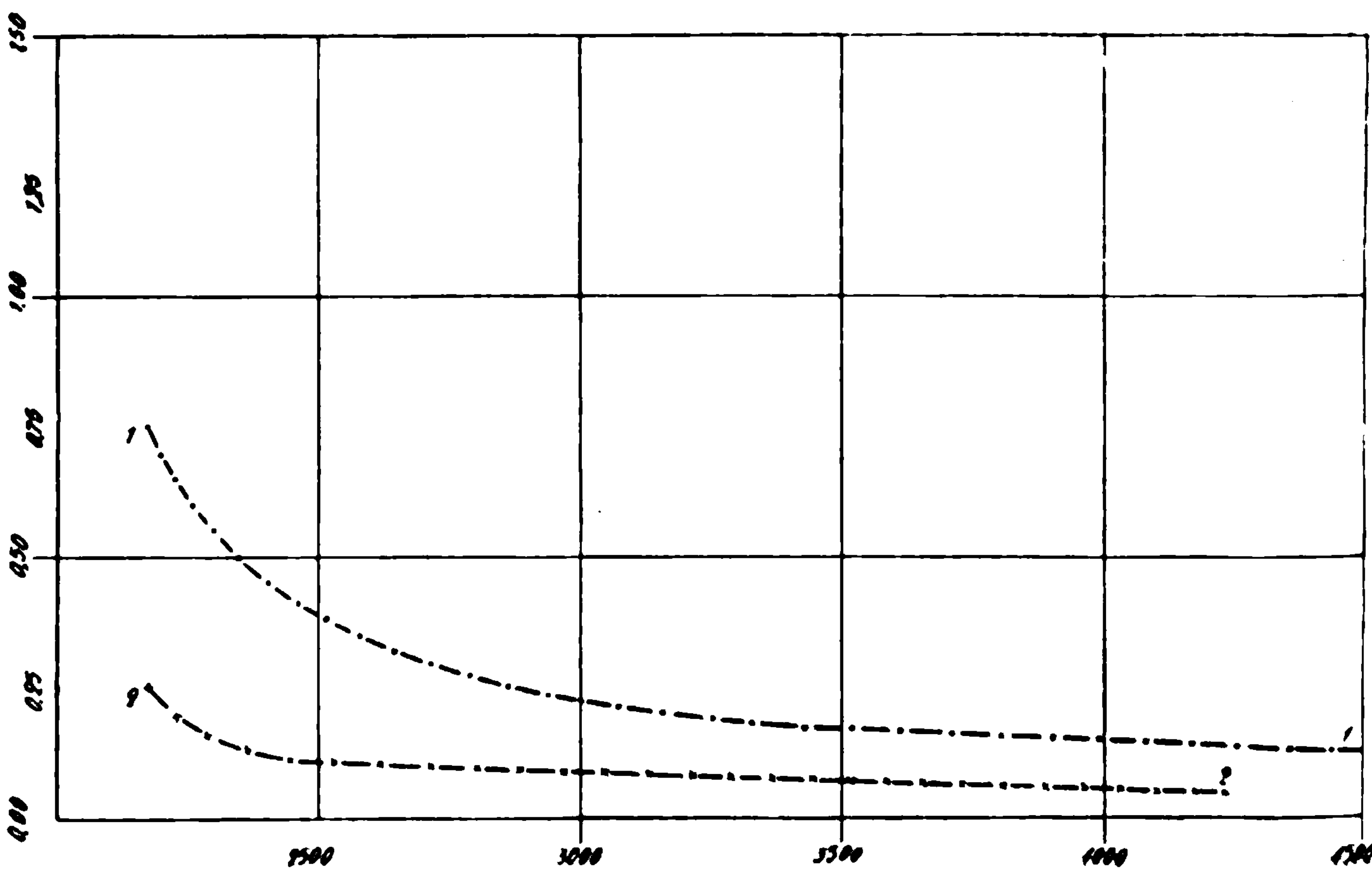
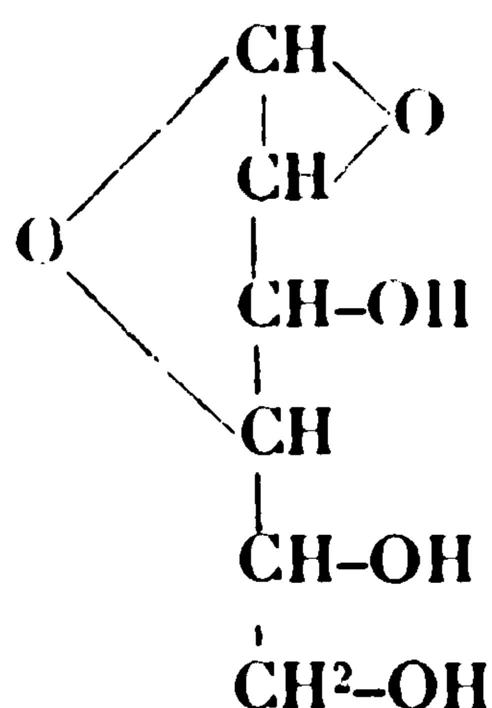


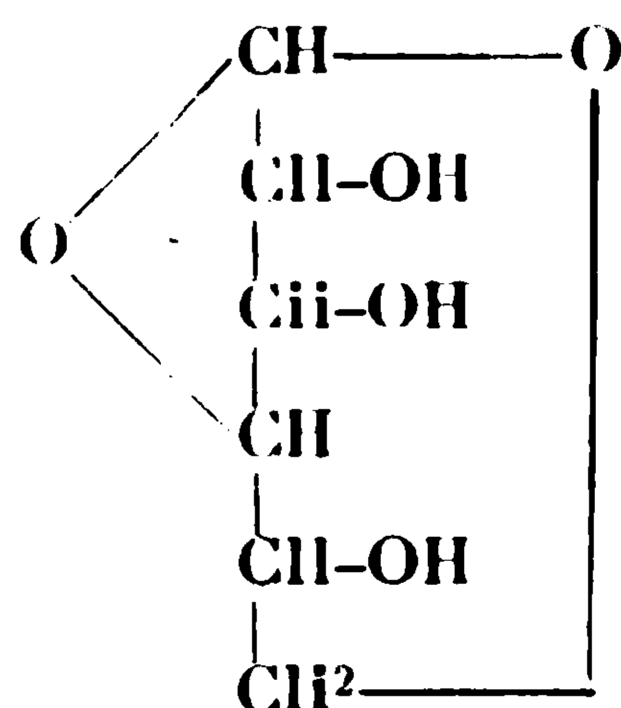
Fig. 5.

Glucosanes.

Les glucosanes sont comme on sait les anhydrides du glucose ; leur structure peut être représentée par les formules suivantes



α-Glucosane.



β-Glucosane.

L'étude de l'absorption de la lumière que provoque ces substances offrait un intérêt particulier, vu que leur molécule contient deux systèmes cycliques et qu'on pourrait s'attendre à observer ici le phénomène de l'absorption sélective de la lumière. Nous devons à l'amabilité de M. le Professeur A. Pictet à Genève, d'avoir mis à notre disposition des glucosanes. M. Pictet n'a cependant pas garanti leur pureté optique.

β-Glucosane.

Cette substance se présentait sous l'aspect d'une poudre d'un jaune blanchâtre dont le point de fusibilité correspondait à 163°, tandis que $[\alpha]_D^{18} = -66°,0$.

Sans procéder à la purification du β-glucosane, nous avons étudié son absorption et nous avons obtenu les résultats suivants :

Plaque 848, concentration : $0^{mol},2$, $d = 1$ cm.; plaque 849, conc. : $0^{mol},1$, $d = 2$ cm.

α	λ (Valeurs moyennes des plaques 848 et 849.)		
0.0			
0.1	4010		
0.2	3496		
0.3	3224		
0.4	3064		
0.5	2968		
0.6	2905		
0.7	2848,	2477,	2352
0.8	2800,	2553,	2292
0.9	2748,	2635,	2251
1.0			2227
1.1			2202

On s'aperçoit ainsi que cette préparation donne lieu à une bande d'absorption à proximité de 2770 Å.

La préparation originale était ensuite cristallisée dans de l'eau d'après la méthode de Tanret. On soumit à l'examen aussi bien les cristaux que les substances isolées des eaux-mères. L'eau-mère de la première cristallisation permit d'isoler après l'évaporation au bain-marie, une substance dont le point de fusibilité variait entre 163-165°. Une solution de 3gr,4216 de cette substance dans 100 cc. d'eau produisait une rotation de 407° dans un tube de 2 dcm. Supposant que la masse moléculaire de cette substance correspond au glucose primitif, nous avons préparé des solutions contenant 0,2 et 0mol,1 par litre d'eau, puis nous avons étudié l'absorption sur des couches de liquide de 1 et de 2 cm. d'épaisseur. Nous voyons (*fig.* 6, courbe 3) que la substance isolée d'eau-mère de la pre-

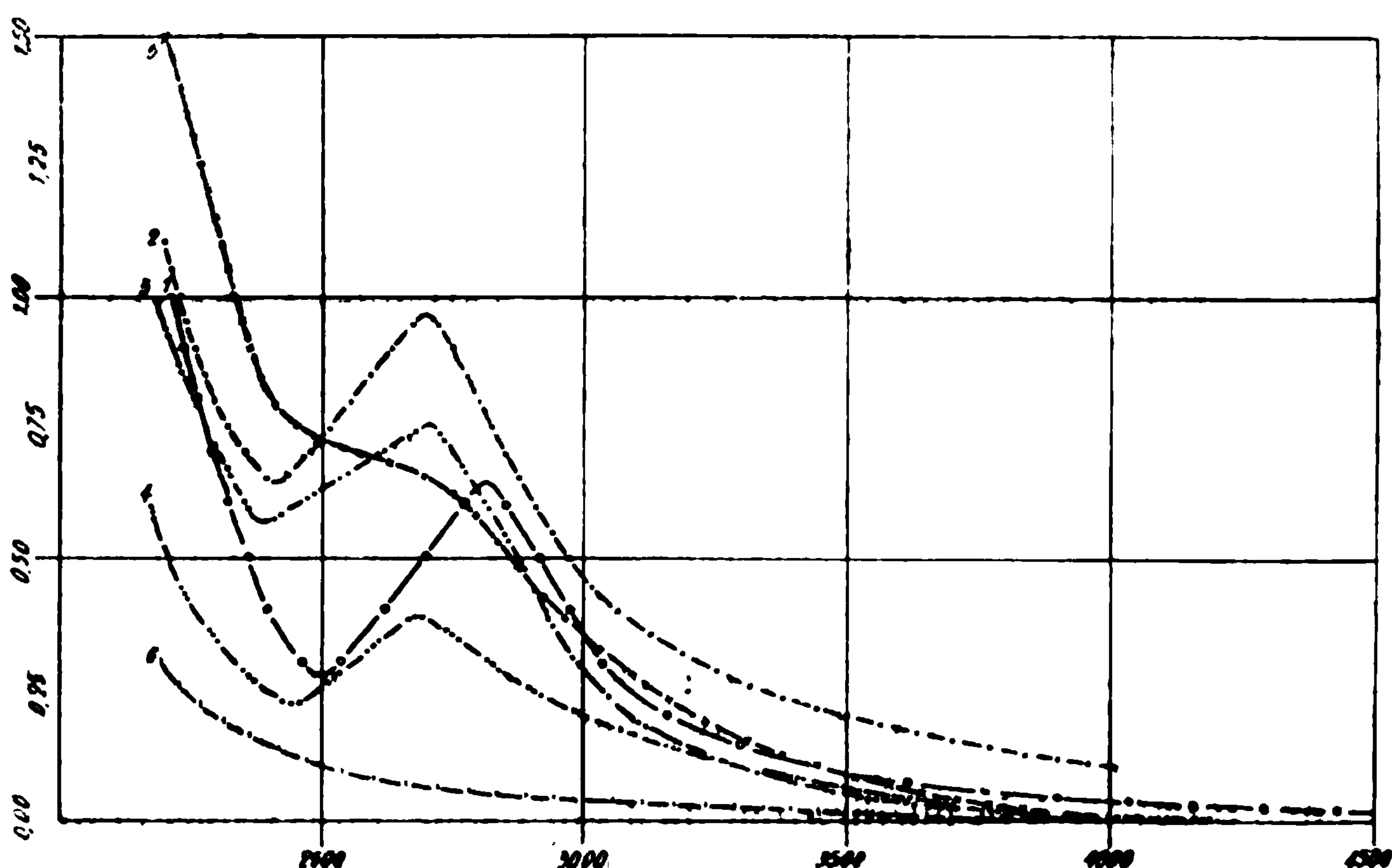


Fig. 6.

mière cristallisation provoque une bande d'absorption beaucoup plus intense que le β-glucosane à l'état primitif.

Le premier produit de la cristallisation fondait à une température de 178°, $[\alpha]_D^{16} = -66°,53$. Son absorption est mis en évidence par les plaques 864 et 815 et leurs valeurs moyennes.

Plaque 864, concentration : 1mol, p. litre, $d = 1$ cm., plaque 845, concentration : 0mol,5 p. litre, $d = 2$ cm.

α	λ (Valeurs moyennes des plaques 864 et 865.)		
0.0	3955		
0.1	3325		
0.2	2993		
0.3	2818,	2556,	2336
0.4			2260
0.5			2208
0.6			2174

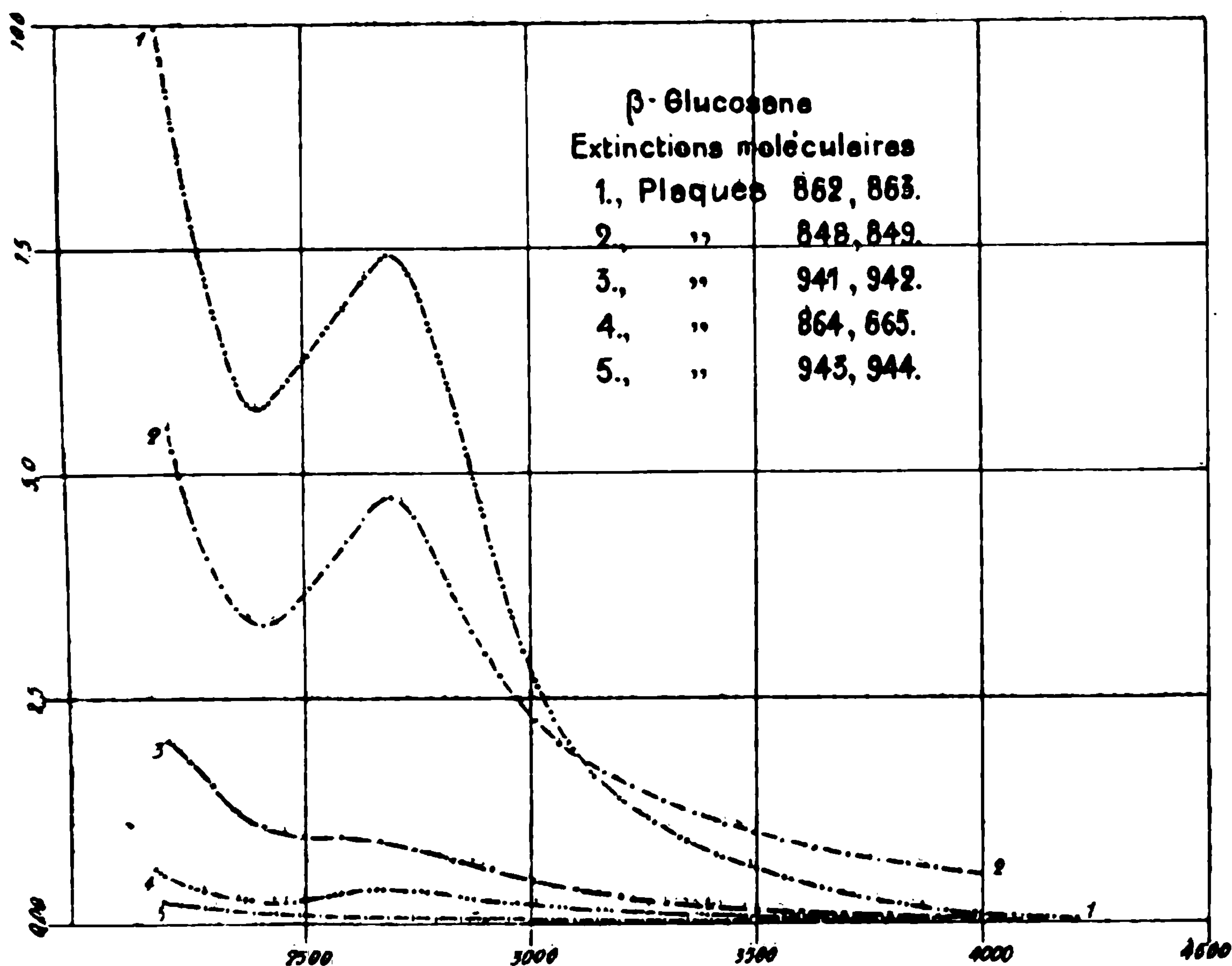


Fig. 7.

Le produit en question donne encore une bande d'absorption dont l'intensité est cependant bien plus faible que celle de la bande (*fig.* 6, courbe 4) que provoque le β-glucosane primitif. Nous l'avons fait recristalliser encore une fois et nous avons pu obtenir des cristaux et de l'eau-mère.

Cette seconde eau-mère fut évaporée à sec, puis on a préparé des solutions contenant 0,7462 et 0,3732 gr.-mol. par litre. Des couches de 1 et 2 cm. d'épaisseur de ce liquide étaient ensuite soumises à l'examen.

α	λ (Valeurs moyennes des plaques 941 et 942.)	α	λ (Valeurs moyennes des plaques 941 et 942.)
0.0	4120	0.8	2402
0.1	3478	0.9	2361
0.2	3206	1.0	2333
0.3	3072	1.1	2310
0.4	2948	1.2	2286
0.5	2862	1.3	2259
0.6	2775	1.4	2230
0.7	2571	1.5	2202

Il appert des résultats obtenus que représente la fig. 6, courbe 5, que la substance isolée de la seconde eau-mère ne donne pas une bande d'absorption nette, néanmoins des traces d'une bande pareille sont certainement visibles.

La seconde préparation cristallisée avait l'aspect de grandes

plaques rhomboédriques incolores; p. f. 179°,5 $[\alpha]_D^{19} = -67°,8$. Nous avons étudié l'absorption de cette préparation à une concentration de 1 mol. par litre.

α	λ (Valeurs moyennes des plaques 743 et 944.)	α	λ (Valeurs moyennes des plaques 943 et 944.)
0.00	3817	0.20	2294
0.05	2840	0.25	2232
0.10	2481	0.30	2209
0.15	2382		

Le diagramme 6 (fig. 6) indique les résultats obtenus. On aperçoit que cette substance est très perméable à la lumière et qu'elle ne provoque pas la moindre trace d'une bande d'absorption.

Lorsqu'on compare les diagrammes d'absorption des différentes substances dont il vient d'être question, on aboutit aux conclusions suivantes. Le β-glucosane primitif donne une bande d'absorption et absorbe en général fortement la lumière ultra-violette, car il contient des impuretés qui peuvent être accumulées dans les premières eaux-mères. Il est possible d'isoler cette substance à l'état impur et l'on voit dans ces conditions une bande encore plus forte au même endroit. Le premier produit cristallin absorbe infiniment moins fortement la lumière, toutefois on aperçoit encore des traces d'une bande dont le maximum coïncide avec λ = 2700, bande qui s'explique par des restes d'impuretés. Celles-ci sont accumulées dans la seconde eau-mère. Enfin le β-glucosane pur, qui représente le second produit cristallin, n'absorbe que très faiblement la lumière et d'une façon continue. Si le point de fusibilité des préparations devient plus élevé et si leur rotation spécifique augmente, c'est aux procédés de purification qu'il faut attribuer ces phénomènes.

Préparation de Monsieur le professeur Pictet.	P. F.	163-165°.	$[\alpha]_D^{18} = -62.47°$
	—	167°.....	$[\alpha]_D^{18} = -64.86$
	—	176°,5...	$[\alpha]_D^{18} = -66.37$
	—	178°.....	$[\alpha]_D^{18} = -66.53$
	—	179°,5...	$[\alpha]_D^{19} = -67.40$

α-*Glucosane.*

Nous avons étudié la préparation mise à notre disposition par M. le professeur Pictet lequel, comme nous l'avons dit, n'avait pas garanti sa pureté optique.

La quantité de cette préparation était trop petite pour qu'il eût été possible de la purifier. Si cependant nous donnons les résultats obtenus en étudiant le pouvoir d'absorption de cette substance, c'est uniquement parce que nous voulons attirer l'attention sur le fait que si la bande d'absorption observée est due à des impuretés, celles-ci ne sont pas identiques à celles qu'on constate pour la variété β, vu que leur maximum correspond à λ 2800 mais non à λ 2700.

Le glucosane α fondait à une temp. de 108-109° et $[\alpha]_D^{21} = +69.40$.

Absorption de la lumière. Plaque 851, concentration : $0^{mol},02$ par litre. $d = 1$ cm.; plaque 852, concentration : $0^{mol},01$ par litre $d = 2$ cm.

α	λ (Valeurs moyennes des plaques 851 et 852.)		
0.0	4682		
0.1	3460		
0.2	3156		
0.3	3035,	2532,	2461
0.4	2971,	2620,	2397
0.5	2914,	2699,	2360
0.6	2850,	2769,	2328
0.7			2292
0.8			2264
0.9			2238
1.0			2213

Comp. fig. 6, courbe 1.

Il n'est pas possible de se prononcer définitivement aujourd'hui sur la nature des impuretés des sucres et des glucosanes. Toutefois, comme elles donnent lieu à des bandes d'absorption à proximité de λ 2700-2800 et comme suivant Bielecki et Henri, ce sont précisément des groupements carbonyles dans les composés organiques qui absorbent les ondes de cet ordre, on ne saurait exclure que les impuretés en question ne fussent des substances aldéhydiques ou cétoniques. Désirant disposer d'un matériel propre à une comparaison immédiate, nous avons étudié certains aldéhydes et un cétoaldéhyde en appliquant la méthode dont nous nous servons régulièrement.

Paraldéhyde.

Nous avons pris comme point de départ la préparation telle qu'on la trouve dans le commerce (Kahlbaum), que nous avons soumise à l'action d'une température très basse. La préparation à l'état solide déposée fut filtrée au moyen d'un appareil à vide puis distillée à deux reprises. Nous n'avons tenu compte dans nos recherches sur l'absorption que de la fraction qui bout à 124°.

Nous avons étudié le pouvoir d'absorption du paraldéhyde en nous servant d'une solution alcoolique. Cette substance ne donne pas de bandes d'absorption.

Absorption de la lumière. Concentration 2 mol. par litre d'alcool, $d = 0,5$ cm. (plaque 842) ; conc. 1 mol. par litre $d = 1$ cm. (plaque 843).

α	λ (Valeurs moyennes des plaques 842 et 843.)	α	λ (Valeurs moyennes des plaques 842 et 843.)
0.0	2976	0.8	2373
0.1	2706	0.9	2358
0.2	2579	1.0	2343
0.3	2498	1.1	2334
0.4	2450	1.2	2323
0.5	2422	1.3	2312
0.6	2401	1.4	2304
0.7	2388	1.5	2298

Comp. fig. 8, courbe 3.

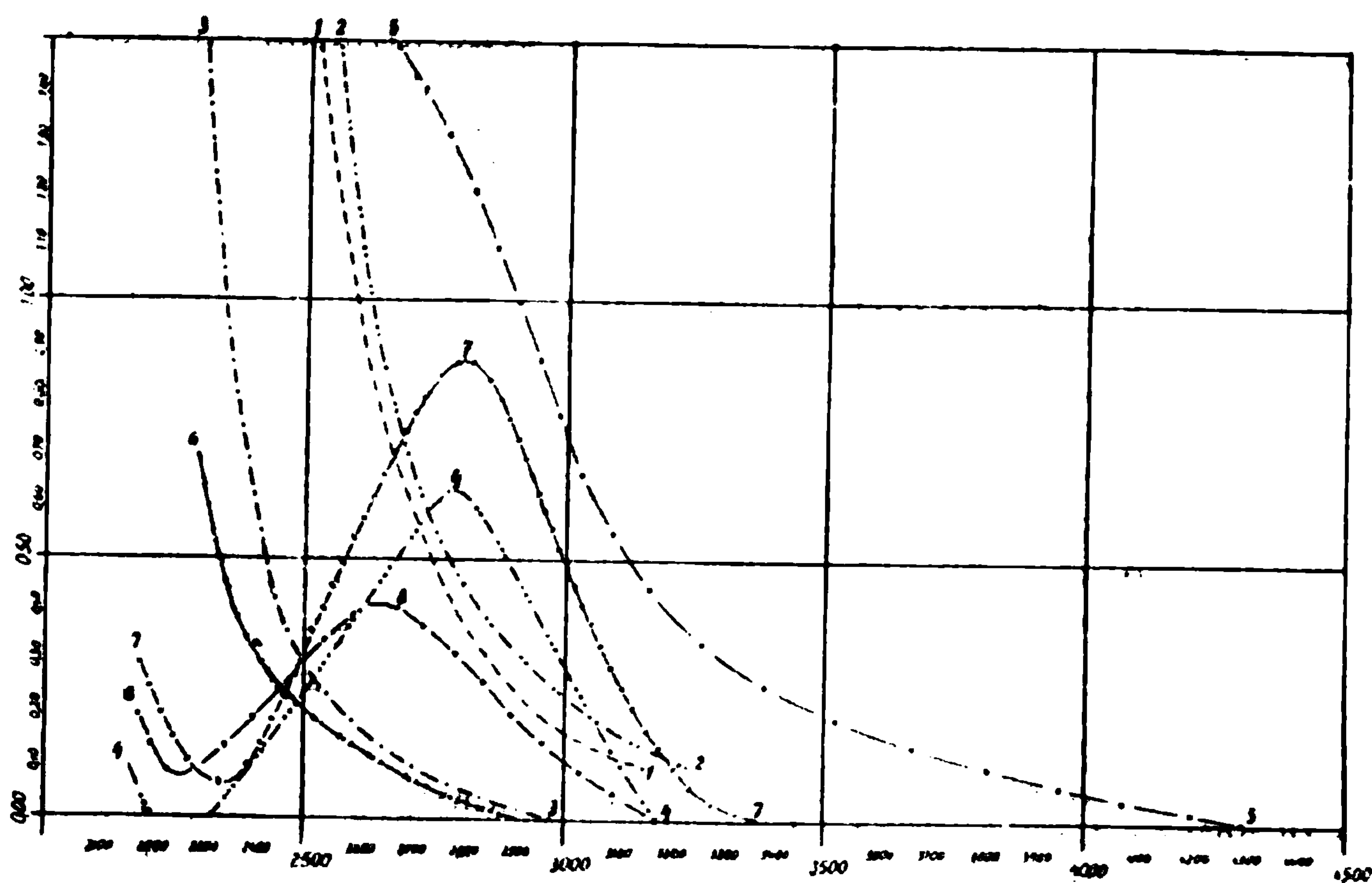


Fig. 8.

Aldéhyde acétique.

Cette substance fut obtenue avec du paradéhyde. A cet effet on additionnait 200 cc. d'aldéhyde de trois gouttes d'acide sulfurique, puis on chauffait le mélange dans un bain-marie à peine bouillant. Pour assurer un fonctionnement plus exact on a réuni le ballon à distillation au réfrigérant vertical en forme d'un serpentin qui plongeait dans l'eau dont la température était maintenue à 20°,5-21° C. Le liquide distillé, soumis encore une fois à une double distillation, a fourni un produit dont la température d'ébullitlon correspondait à 20°5-21°C. Dans l'appareil de Paul et de Schantz, la température d'ébullition du produit en question fut trouvée à 20°,8C.

Absorption de la lumière. Plaque 853, concentration $0^{mol},1$ par litre d'eau, $d = 1$ cm. ; plaque 854, conc. $0^{mol},05$ par litre, $d = 2$ cm.

α	λ (Valeurs moyennes des plaques 853 et 854.)
0.0	3185, 2311, 2210
0.1	3106, 2396, 2163
0.2	3050, 2464
0.3	2996, 2534
0.4	2940, 2609
0.5	2885, 2673
0.6	2825, 2732

Les mesures indiquées ci-dessus 'furent répétées dans le but de se rendre compte si la concentration de la solution ne subissait pas de changements pendant la pesée. Voici comment on procédait :

un grand flacon à tare rempli de quelques dizaines de centimètres cubes d'eau distillée fut pesé. On ajoutait ensuite de l'aldéhyde puis, après un nouveau pesage, on étendait le mélange pour en obtenir un mélange défini. En l'additionnant d'eau, on arrivait enfin à disposer d'une solution d'une concentration voulue. Voici le résultat. Plaque 939, concentration : $0^{mol},1$ par litre d'eau, $d = 1$ cm., plaque 940. conc. $0^{mol},05$ par litre, $d = 2.0$ cm. ou 2 dcm. :

α	λ (Valeurs moyennes des plaques 939 et 940.)
0.0	3188, 2320, 2216
0.1	3102, 2395, 2187
0.2	3046, 2466
0.3	2990, 2532
0.4	2922, 2594
0.5	2876, 2655
0.6	2817, 2738

Il résulte de la comparaison de ces résultats avec les précédents, qu'ils s'accordent bien entre eux. La courbe 4, fig. 8, instruit de l'absorption de l'aldéhyde acétique.

Aldéhydate d'ammoniaque.

Nous avons obtenu un produit avec de l'aldéhyde acétique, en saturant la solution avec de l'ammoniaque desséché. La substance obtenue a été soumise deux fois à la cristallisation dans l'eau. Elle se composait de cristaux blancs fusibles à 97°.

La solution aqueuse contenant 1 mol. par litre était étudiée en une couche de liquide de 1 cm. d'épaisseur. Quant à la solution contenant $0^{mol},5$ par litre on l'étudiait en se servant d'une couche de 2 cm d'épaisseur. (Comp. fig. 8, courbe 5).

α	λ (Valeurs moyennes des plaques 847 et 848.)	α	λ (Valeurs moyennes des plaques 847 et 848.)
0.0	4300	0.8	2976
0.1	3820	0.9	2941
0.2	3512	1.0	2901
0.3	3312	1.1	2861
0.4	3206	1.2	2818
0.5	3129	1.3	2778
0.6	3068	1.4	2718
8.7	3016	1.5	2654

L'aldéhyde acétique fut régénérée de sa combinaison ammoniacale en traitant celle-ci par l'acide sulfuriqne et en appliquant les procédés de purification déjà décrits. Cet aldéhyde acétique fut soumis à son tour à l'examen optique et les resultats obtenus s'accordent avec les précédents.

Métaldéhyde.

On l'obtient avec de l'aldéhyde acétique selon la méthode de Kékulé et Zichy. L'aldéhyde acétique fraîchement distillé était traité par quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré à la température d'un mélange réfrigérant. Le produit ainsi obtenu fut filtré à l'aide d'une pompe à vide et soigneusement lavé à l'eau pour écarter les restes de l'aldéhyde acétique, puis après l'avoir séché, il était soumis à une double sublimation. On étudiait le pouvoir d'absorption sur une solution alcoolique. On se servait d'une solution alcoolique saturée contenant, comme il fut trouvé, $0^{gr},1610$ de métaldéhyde dans 250 cc., quantité qui correspond à $0^{mol},00488$ par litre, $d = 2$ cm.

α	λ (Planche 963.)	α	λ (Planche 963.)
0.0	2902	0.4	2360
0.1	2660	0.5	2332
0.2	2510	0.6	2310
0.3	2410	0.7	2290

Ainsi qu'il résulte des données ci-dessus le métaldéhyde n'absorbe la lumière que d'une façon continue comme le fait le paraldéhyde dépourvu lui aussi de tout pouvoir sélectif.

Comp. fig. 8, courbe 6.

Aldéhyde propionique.

On se servit du produit du commerce. Il fut soumis à deux reprises à la distillation fractionnée. La température d'ébullition de l'aldéhyde pur ainsi obtenu correspondait à 48°,8.

Absorption de la lumière. Plaque 871, concentration : $0^{mol},1$ $d = 1$ cm.; plaque 938, concentration $0^{mol},05$, $d = 2$cm.

α	λ (Valeurs moyennes des plaques 871 et 938.)		
0.0	3380		
0.1	3210,	2392,	2287
0.2	3140,	2445,	2224
0.3	3844,	2489,	2181
0.4	3039,	2527	
0.5	2993,	2574	
0.6	2955,	2620	
0.7	2919,	2667	
0.8	2877,	2716	

Comp. fig. 8, courbe 7.

Les mesures de l'absorption de la lumière nous apprennent, d'accord avec les recherches de Bielecki et Henri, Purvis, Henderson et Heilbron que les aldéhydes aliphatiques produisent une bande d'absorption entre les limites λ 2700-2800 Å. Les résultats de nos mesures ont été exprimés en estimation moléculaire et représentées

ians la fig. 9, courbe 2 aldéhyde propionique, courbe 3 aldéhyde acétique.

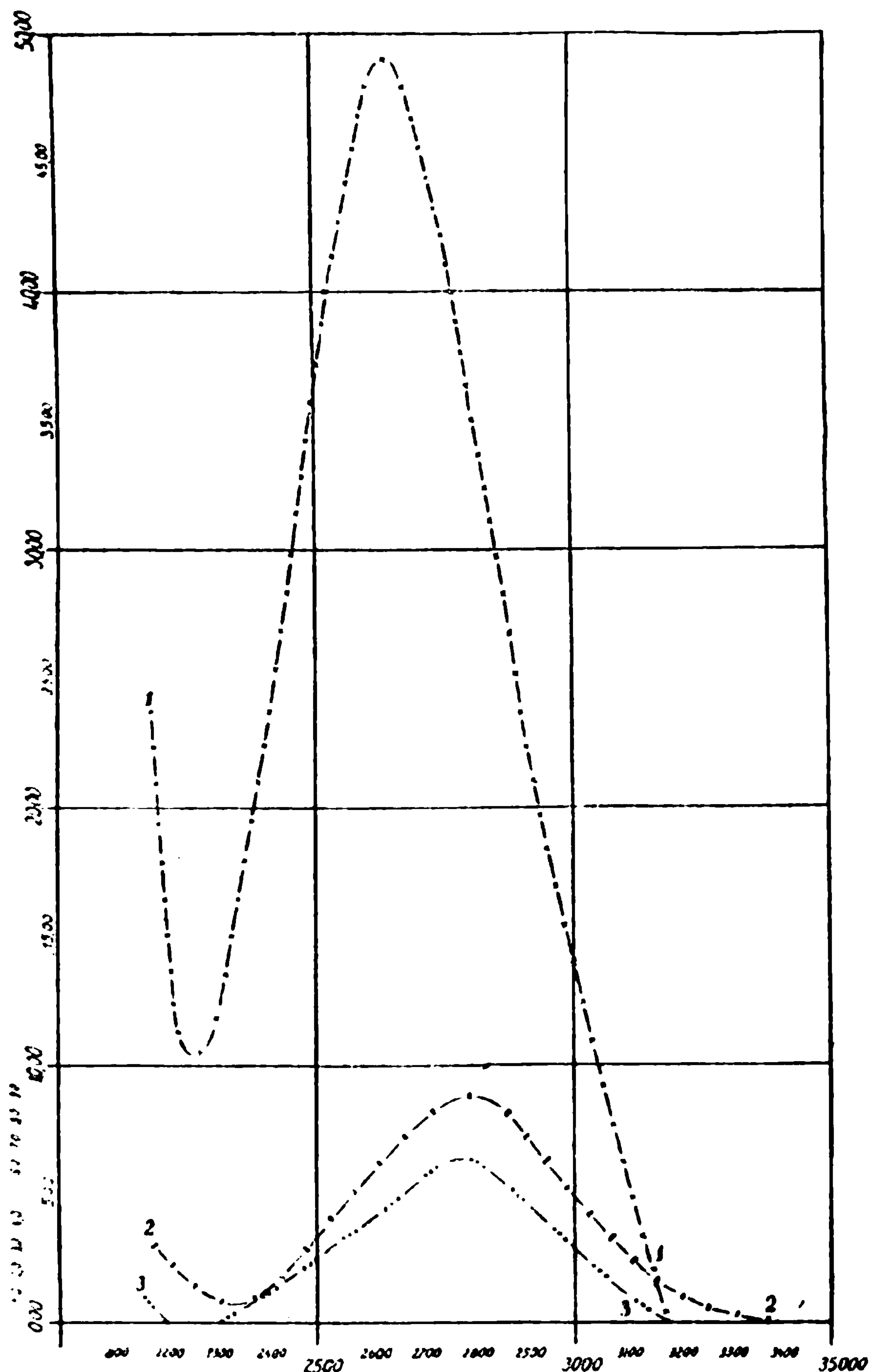


Fig. 9.

L'aldéhyde acétique est caractérisé par une bande d'absorption, dont le maximum au coefficient d'extinction E = 4.2, coïncide avec λ 2780, tandis que son minimum correspond à λ 2260.

Le maximum d'absorption de l'aldéhyde propionique correspond à λ 2800, où le coefficient E = 8.8, le minimum coïncide avec γ 2340.

Les valeurs relatives aux bandes caractéristiques pour le pou-

voir d'absorption des aldéhydes acétique et propionique sont les suivantes, d'après Bielecki et Henri :

	Maximum	E. max.	Minimum	E. min.
Aldéhyde acétique........	2775 Å	6.2	2338	1.0
Aldéhyde propionique....	2800 Å	9.8	2452	2.8

La différence entre ces valeurs et celles que nous avons obtenues nous-même n'est pas sensible et ne concerne que la position du minimum.

Méthylglyoxal.

Conjointement avec les tentatives d'identifier les substances dont la présence dans des préparations hydrocarbonées pas tout à fait pures est la cause de la bande d'absorption qu'elles produisent, nous nous sommes livrés à l'étude du pouvoir d'absorption dont dispose un des premiers produits de la décomposition alcaline du glucose, autrement dit, nous avons étudié le méthylglyoxal, une substance aux fonctions aldéhydo-cétoniques. Nous l'avons obtenue en suivant la méthode indiquée par Fischer, c'est-à-dire en chauffant du glucose avec une solution centimoléculaire de Na^2CO^3 en présence de sulfite de sodium. Le produit distillé obtenu se distinguant par des propriétés signalées par Fischer: c'était par conséquent un liquide incolore qui donnait une réaction indifférente avec le tournesol et n'avait qu'une faible odeur. Il donnait les réactions propres aux aldéhydes et aux cétones.

La distillation n'a pas été menée jusqu'au bout, mais pour obtenir une plus forte concentration on préleva une fraction de 300 cc., la plus riche en méthyl-glyoxal. On procéda au dosage du céto-aldéhyde au moyen d'une solution d'iode. On obtint en moyenne $0^{gr},0303$ méthylglyoxal par 100 cc. Cette solution qui correspondait à une concentration de $0^{mol},0042$ fut étudiée à la couche de 2 cm. d'épaisseur.

α	λ (Valeurs moyennes, plaques 9545 et 966.)		
0.00.................	3187		
0.05.................	3098		
0.10.................	3025,	2304,	2228
0.15.................	2955,	2360,	2200
0.20.................	2899,	2410,	2180
0.25.................	2854,	2453	
0.30.................	2802,	2495	
0.35.................	2759,	2546	
0.40.................	2685,	2602	

Nous donnons dans la fig. 8, courbe 8, les résultats de ces mesures et dans la fig. 9 courbe 1 les extinctions moléculaires: courbe 2 de l'aldéhyde propionique et courbe 3 de l'aldéhyde acétique.

Comparé avec les aldéhydes aliphatiques le méthylglyoxal absorbe extrêmement la lumière ultra-violette. Le maximum d'intensité d'absorption atteint la valeur E = 49,5, de sorte qu'il

est plus de cinq fois plus élevé que le maximum d'intensité observé pour l'aldéhyde propionique.

Quaut au minimum d'intensité il atteint la valeur E = 10.04. De plus, l'absorption se déplace dans le sens des ondes courtes; le maximum d'intensité de la bande d'absorption correspond à la longueur d'onde λ 2640 Å, tandis que le minimum coïncide avec λ 2260 Å.

On ne saurait exclure la possibibilité que la courbe que nous avons tracée ne représentât pas uniquement l'absorption du méthylglyoxal. Il se pourrait en effet que les corps dérivés du furfurane fussent également présents. Nous avons du reste étendu à ces corps le domaine de nos recherches, et nous nous proposons de revenir bientôt sur ce sujet.

La facilité avec laquelle le glucose se transforme pour donner naissance à des substances caractérisées par un pouvoir aussi puissant d'absorber les rayons ultra-violets, nous permet d'expliquer pourquoi certaines préparations impures d'hydrates de carbone donnent les bandes d'absorption que certains auteurs attribuent à tort aux sucres mêmes.

N° 70. — Sur la fluorescence des matières colorantes a la lumière de Wood et son application à leur identification; par MM. A. SEYEWETZ et J. BLANC.

(29.3.1929).

La fluorescence que présentent certaines substances organiques quand on les expose au rayonnement d'une lampe à vapeur de mercure filtré par un verre à l'oxyde de nickel (écran de Wood) a été utilisée par divers auteurs pour caractériser ces substances à l'état pur ou pour déceler leur présence en petite quantité dans les mélanges.

Bayle, Fabre et George (1) ont apporté une contribution très importante à cette question en étudiant un certain nombre de produits employés en thérapeutique et notamment divers alcaloïdes et quelques dérivés des acides benzoïque et oxybenzoïque.

Audrant (2) montra également la possibilité de caractériser divers alcaloïdes par leur fluorescence.

Lumiere et Seyewetz (3) étudièrent la fluorescence des principaux révélateurs photographiques à la lumière de Wood, pour les caractériser dans des mélanges ou les différencier de leurs isomères non développateurs.

L. Meunier et A. Bonnet (4) ont utilisé la fluorescence aux rayons ultra-violets de quelques constituants des tannins végétaux comme la fisétine pour identifier certains extraits tannants et, en particu-

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. **37**; p. 168 et *Chimie et Industrie*, 1927, p. 179.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 1928, t. **44**; p. 203.

(3) *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. **37**; p. 700.

(4) *C. R.*, 1925, t. **181**; p. 465.

lier, le quebracho, ou pour les différencier d'autres extraits non fluorescents.

Jusqu'ici ce procédé d'investigation n'avait pas été envisagé en vue de l'idenfication des matières colorantes, bien que l'on eut signalé les fluorescences caractéristiques que présentent quelques colorants.

Dans la présente étude, nous avons examiné méthodiquement à la lumière de Wood divers colorants de chaque classe dans des conditions variées afin de rechercher quels sont ceux qui présentent une fluorescence suffisamment caractéristique pouvant être utilisée éventuellement pour leur identification. Ces essais ont porté sur les colorants en poudre, en solution, et fixés sur différentes fibres textiles. Nous avons examiné ces colorants, non seulement à l'état pur, mais aussi additionnés de diverses substances et de produits de coupage qui se trouvent dans les produits commerciaux, pour voir si ces substances ont une influence sur la fluorescence. Nous avons, enfin, recherché si des colorants fluorescents fixés sur différentes fibres seuls ou mélangés à d'autres matières colorantes peuvent être caractérisés par l'examen de la fluorescence des solutions de démontage de ces fibres et étudié la possibilité d'utiliser ces observations dans l'analyse de colorants fixés sur fibre.

Comme source de lumière ultra-violette, nous avons employé pour nos différents essais un brûleur au mercure de Gallois (type H) dont les radiations sont filtrées par un verre de Wood à l'oxyde de nickel. Ce verre, examiné au spectrographe, présente une bande intense vers 3.650 U. A. et quelques raies faibles vers 3 500 et 3.700-3.800.

A. — Colorants en poudre.

Les colorants en poudre, qu'ils soient à l'état amorphe ou cristallisé, contrairement à certains composés organiques non colorés, tels que le *sulfate de quinine*, *l'esculine*, *la paraphénylène-diamine* ne présentent aucune fluorescence caractéristique. Certaines matières comme la *primuline*, *l'auramine*, *l'orangé d'acridine*, sont faiblement fluorescentes, mais cette propriété ne peut être utilisée comme caractère d'identification du colorant en poudre.

B. — Colorants en solution.

Cet examen a d'abord porté sur des solutions de matières colorantes à 1 0/00 dans l'eau distillée, dans le but de déterminer celles qui présentent des fluorescences suffisamment marquées pour que ce caractère soit utilisable éventuellement en vue de la caractérisation du colorant.

Les solutions ont été examinées dans des tubes en verre « Pyrex » qui ne retiennent que faiblement les radiations ultra-violettes. Cet examen nous a montré que, s'il y a un assez grand nombre de matières colorantes qui présentent une légère fluorescence, il n'y en a qu'un nombre assez restreint pour lesquelles cette fluorescence est suffisamment caractéristique pour permettre leur identification par cette méthode.

Ces colorants appartiennent aux classes suivantes :

Dérivés du diphénylméthane : auramines et pyronines.

Dérivés du triphénylméthane : comprenant surtout des *phtaléines*. (*fluorescéine* et ses dérivés halogénés, *rhodamines*) et quelques colorants de *rosaniline* tels que les *fuchsines*, le *vert lumière*, le *violet rouge* 4 RS. Un grand nombre de colorants et surtout des verts et des bleus appartenant à cette classe possèdent une faible fluorescence, mais insuffisante pour être considérée comme caractéristique.

Dérivés thiobenzényliques : tels que la *primuline* et les *thioflavines*.

Dérivés de la quinoléine et de l'acridine, notamment le *jaune de quinoléine*, l'*orangé* et le *jaune d'acridine*.

Dans la classe des *azoïques*, les seuls colorants qui présentent une fluorescence sont ceux qui proviennent de la diazotation et de la copulation de matières colorantes déjà fluorescentes comme le *jaune pour coton R*, dérivé de la primuline.

Aucun colorant *nitré* ne semble posséder de propriétés fluorescentes.

On peut remarquer que certaines substitutions dans un même noyau diminuent nettement la fluorescence. En étudiant les dérivés halogénés de la fluorescéine, on observe une diminution de fluorescence qui dépend du nombre d'halogènes substitués et de leur nature, l'action étant beaucoup plus marquée pour l'iode que pour le brome et pour le brome que pour le chlore. Le groupement NO^2 diminue très nettement la fluorescence, tandis que le groupement OH a une action beaucoup plus faible.

Influence du solvant. — La couleur de la fluorescence des solutions varie avec le solvant employé. Deux colorants ayant à peu près la même fluorescence en solution dans l'eau, peuvent montrer des différences très marquées en solution dans l'alcool, l'acétone ou l'acide sulfurique concentré et la soude. Ainsi dans l'eau, *la rhodamine 6 G et l'éosine* ont à peu près la même fluorescence rouge orangé à une certaine dilution, tandis qu'en solution dans l'acide sulfurique concentré, *l'éosine* n'est pas fluorescente, mais la *rhodamine* présente une fluorescence verte très intense.

Influence de la dilution. — La fluorescence augmente avec la dilution de la solution de colorant jusqu'à une limite au delà de laquelle elle diminue. Dans la plupart des cas, elle est encore très perceptible pour une concentration en colorant de 1 millionième.

La couleur de cette fluorescence varie peu à peu avec la concentration de la solution à mesure que celle-ci augmente en se rapprochant de celle que l'on observe par transparence à la lumière ordinaire. Avec les solutions concentrées la surface seule du liquide est fluorescente, les radiations ultra-violettes étant absorbées par la couche superficielle ne pénètrent pas dans la masse.

La fluorescence n'est même plus perceptible pour les solutions très concentrées : par exemple avec l'orangé d'acridine en solution à 1 0/0.

Pour bien observer les fluorescences des colorants en solution aqueuse, il faut employer une assez grande dilution variant de 1/20.000 à 1/200.000.

Influence des substances minérales. — De faibles proportions de certaines substances minérales peuvent diminuer sensiblement ou même détruire complètement les fluorescences. C'est le cas de petites quantités de chlore, de brome ou d'iode libres. Les halogénures alcalins agissent comme les halogènes, mais ont une action notablement moins marquée. Le bichromate de potassium, le permanganate de potassium, le nitrate d'argent, l'acétate de plomb, diminuent considérablement ou détruisent même les fluorescences. D'autres substances comme le sulfate ferreux, les cyanures, ont une action beaucoup plus faible. La quantité de substance minérale nécessaire pour supprimer une fluorescence varie suivant le colorant étudié, et dépend de la concentration de la solution.

Lorsque la fluorescence d'une solution est détruite par la quantité juste nécessaire de substance minérale, on peut régénérer la fluorescence par dilution.

C. — Examen des fibres teintes.

L'étude de la fluorescence des colorants fixés sur fibre peut donner des renseignement intéressants pour leur analyse. Les observations faites sur les solutions s'appliquent également aux colorants fixés sur libre.

Ainsi un échantillon de laine teint à la *rhodamine 6 G* à raison de 1 0/0 de colorant par rapport au poids de la fibre, présente une fluorescence orangée très vive. Cette fluorescence est beaucoup plus faible pour une teinture à 3 0/0 du poids de la fibre et devient à peu près nulle pour une teinture à 6 0/0. Une teinture en dégradé sur flotte permet très bien de se rendre compte de l'influence de la quantité de colorant fixé, sur la fluorescence.

La fluorescence sur fibre est perceptible pour d'assez faibles quantités de colorant fixé (au moins 0, 1 0/0) mais varie avec la couleur employée. Dans le cas d'une teinte complexe dans laquelle intervient un colorant fluorescent, le phénomène est très perceptible si la nuance est claire, mais la couleur de fluorescence du colorant peut être changée. En nuance foncée, le colorant fluorescent peut être masqué complètement.

Influence de la nature de la fibre. — De même que la nature du solvant influe sur la fluorescence des solutions, la nature de la fibre joue un rôle très marqué et on peut observer de grandes variations suivant que l'on examine une teinture sur laine, soie, coton, papier, viscose, acétylcellulose etc. L'étude des colorants fixés sur bandes dites de « St Etienne » tissus à 8 éléments constitués par de minces rubans tissés de laine, coton, coton mercerisé, soie chargée et non chargée, viscose, acétate, soie celta, permet de se rendre compte rapidement des différences de fluorescence que l'on peut obtenir suivant la fibre.

La *thioflavine S* par exemple, donne sur acétylcellulose une fluorescence bleu vert très intense, tandis que sur coton ou viscose, elle donne des fluorescences jaunes assez pures et sur soie et sur soie et laine, des fluorescences jaune verdâtre.

Mais les fibres elles-mêmes possèdent une fluorescence propre.

La laine, la soie chargée et non chargée en fibres non teintes présentent des fluorescences très marquées allant du bleu au violet; l'acétate de cellulose montre aussi une fluorescence bleu violette. Les cotons et les viscoses ont une légère fluorescence jaunâtre. Pour une même fibre, on observe suivant les échantillons de légères différences et pour un même échantillon, laine par exemple, il y a des variations avec le degré de blanchiment de la fibre.

On peut remarquer que, au point de vue fluorescence, l'acétate de cellulose en tant que fibre seule ou teinte par des colorants fluorescents, se comporte comme une fibre animale plutôt que végétale.

On doit, quelquefois, tenir compte de la fluorescence propre de la fibre. Ainsi certains azoïques comme le *ponceau brillant*, l'*azoéosine*, l'*azorubine S* fixés sur laine sont légèrement fluorescents en rouge à la lumière de Wood, mais en nuances claires seulement. Aucun de ces colorants n'est cependant fluorescent, en solution dans l'eau à différentes concentrations ni dans d'autres solvants comme l'acétone, l'alcool, l'acide sulfurique concentré. Les fluorescences de ces azoïques observées en teinture sur laine, doivent donc être attribuées aux radiations fluorescentes de la fibre elle même qui ne sont pas absorbées ou masquées par le colorant fixé sur la fibre.

Influence des mordants. — Certains traitements que l'on fait subir aux fibres elles mêmes peuvent diminuer ou même annuler les fluorescences. Ainsi la fibre de coton est très faiblement fluorescente, mais le coton tanné et encore non teint possède une fluorescence jaune verte très nette. Si l'on fixe sur coton tanné, un colorant basique fluorescent comme une *rhodamine* la fibre obtenue n'est plus du tout fluorescente. Ceci est dû, vraisemblablement, à ce que la fluorescence du tannin modifie celle du colorant et les radiations qui en résultent ne doivent plus se trouver dans la partie visible du spectre. Les traitements aux sels minéraux comme le chromatage ou le traitement au sulfate de cuivre annulent également les fluorescences.

D. — Examen des solutions de démontage.

Les solutions de démontage obtenues au cours de l'analyse de colorants fixés sur fibres conviennent très bien à l'examen de la fluorescence (faible concentration en colorant). L'observation des solutions aux rayons ultra-violets de Wood peut être utilisée pour caractériser ces matières colorantes. Les produits utilisés pour le démontage (acide acétique, carbonate de soude, savon, alcool, acide chlorhydrique) ne modifient généralement pas les fluorescences. Il faut conduire les différentes opérations de démontage de façon à séparer le plus possible les colorants entre eux, dans le cas d'un mélange assez complexe de colorants.

Pour les fibres non fluorescentes obtenues par teinture de coton tanné, au moyen de colorants basiques fluorescents, en opérant le démontage de la libre par l'eau ou plutôt par l'acide acétique dilué, on obtient des solutions fluorescentes, mais il ne faut pas opérer le

démontage par le carbonate de soude, car on dissout alors du tannin, qui diminue ou annule la fluorescence du colorant en solutiou.

CONCLUSIONS.

Les observations simples ou directes de fluorescence aux rayons de Wood ne peuvent certainement pas constituer une méthode analytique précise pour colorants, étant donné surtout qu'il est difficile d'évaluer directement les intensités et les couleurs de fluorescence. Mais cette méthode peut être employée au cours de l'analyse qualitative des colorants. La fluorescence constitue pour certains d'entre eux, une propriété physique qui lui est propre et que l'on peut utiliser en même temps que les autres propriétés physiques ou chimiques en comparant le produit étudié avec un type connu de colorant en solution ou teint sur fibre.

Au cours des réactions de préparation de matières colorantes, la fluorescence peut être utilisée en se basant sur ce que le produit initial peut être fluorescent alors que le produit final ne l'est pas ou inversement, pour pouvoir suivre et contrôler une réaction.

Les différences de couleur de fluorescence obtenues pour un même colorant suivant la fibre employée, peuvent servir à différencier certaines fibres entre elles : soie naturelle, acétate de cellulose, viscose par exemple.

Les méthodes spectro-photométriques de Bayle, Fabre et George appliquées à la fluorescence des matières colorantes pourraient peut être donner des résultats précis qui permettraient l'analyse qualitative exacte et même dans quelques cas, quantitative, de certaines matières colorantes.

N° 71. — Action du gaz ammoniac sur le bromure mercurique et sur le chlorure mercurique ; par M. Maurice FRANÇOIS.

(27.5.1929.)

D'après les indications de la littérature chimique, le bromure mercurique et le chlorure mercurique n'absorbent de gaz ammoniac qu'à la température de 100° et la quantité fixée conduit à admettre l'existence de composés de formule $HgBr^2.NH^3$ et $HgCl^2.NH^3$ (1). Au contraire, l'iodure mercurique absorbe le gaz ammoniac à froid et la quantité fixée conduit à admettre l'existence d'un composé de formule $HgI^2.2NH^3$. Il s'en suivrait, si le fait était bien établi, que les composés très voisins $HgCl^2$, $HgBr^2$ et HgI^2 se comporteraient de façon différente vis-à-vis du gaz ammoniac, fait difficilement explicable. J'ai jugé utile de reprendre cette question qui a son importance pour la constitution de certains dérivés ammoniés du mercure.

Pour étudier la fixation du gaz ammoniac sur le bromure mercurique d'abord, sur le chlorure mercurique ensuite, j'ai repris dans ses grandes lignes la technique qui m'avait réussi pour établir la

(1) GROUVELLE, *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), 1821, t. 17, p. 51. — ROSE *Poggendorf Annalen*, 1830, t. 20. p. 147.

quantité de gaz ammoniac fixé sur l'iodure mercurique en m'armant de patience et avec la conviction que j'aboutirais. Cette méthode consiste essentiellement à diriger un courant régulier de gaz ammoniac sec sur une quantité bien déterminée de sel mercurique placé dans une fiole conique dont on a déterminé à l'avance le poids quand elle était pleine de gaz ammoniac sec. Le sel mercurique y ayant été introduit, la pesée journalière de la fiole fait connaître les progrès de la fixation du gaz ammoniac. Evidemment, la fiole est munie d'un bouchon traversé par des tubes abducteurs et de pinces qui permettent de l'isoler de l'ensemble de l'appareil producteur de gaz ammoniac par la pression des pinces, de l'enlever et de la peser (2).

Il fallait être assuré d'un courant continu et régulier de gaz ammoniac. Je n'ai pas voulu employer pour cette production la réaction de la chaleur sur le chlorure d'ammonium qui est fréquemment accompagnée de rupture d'appareil. Je n'ai pas employé non pins un réservoir de gaz ammoniac liquéfié, la pureté de ce gaz n'étant pas démontrée. Je suis arrivé très facilement au but par un chauffage très minime d'une solution concentrée d'ammoniaque pure et dessiccation du gaz ammoniac qui s'en dégage.

L'appareil comprend donc un ballon de 750 cc. disposé sur un bain de sable peu épais et contenant la solution concentrée d'ammoniaque. Son bouchon porte un tube de sûreté et un appareil de Delattre, appareil employé pour la distillation de l'ammoniaque dans les dosages d'azote et qui agit comme un déphlegmateur en faisant retourner dans le ballon l'eau qui se condense sur ses parois et ne laissant passer au-delà que le gaz ammoniac presque sec. A la suite de l'appareil de Delattre, et pour assurer la dessiccation complète, se trouve un laveur contenant une solution de potasse caustique saturée, puis deux éprouvettes à dessècher les gaz remplies de pastilles de potasse. Les fioles contenant le bromure ou le chlorure mercurique se trouvent à la suite et le tout est terminé par un laveur de Cloez, garmi d'un gros globule de mercure et un laveur garni d'une solution d'ammoniaque qui permet de se rendre compte de la rapidité du courant gazeux. Le laveur de Cloez empêche les absorptions.

Si l'on chauffe le ballon (en réalité le bain de sable) au moyen d'une très petite flamme, le dégagement de gaz ammoniac devient abondant et régulier dès que la température du ballon a atteint 40 à 50° et on n'observe aucun échauffement de l'appareil de Delattre, ni des appareils de dessiccation.

Les appareils d'absorption sont ainsi équipés. La fiole conique de 125 cc. est munie d'un bon bouchon de caoutchouc à deux trous dont l'un est traversé par un tube coudé allant à un centimètre du fond, l'autre par un second tube coudé court. Le tube long amène le gaz ammoniac, le tube court donne passage à l'excédent qui gagne les appareils d'absorption suivants. Les extrémités libres des deux tubes de verres portent des tubes de caoutchouc sur lesquels on dispose des pinces de Mohr à ressort. Ces pinces ne

(2) FRANÇOIS, *Thèse de Doctorat*, Faculté des Sciences de Paris, 1901.

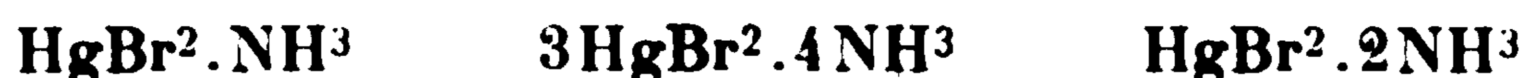
serrent pas les tubes de caoutchouc pendant le passage du gaz ; on les dispose de façon à comprimer les tubes lorsque l'on veut peser la fiole.

Pour l'expérience, on fait passer dans la fiole conique ainsi disposée et numérotée dans toutes ses parties un courant prolongé de gaz ammoniac bien exempt d'air ; on fixe les pinces et, portant la fiole sur la balance, on détermine son poids (avec ses accessoires) quand elle est pleine de gaz ammoniac sec. On la débouche, chasse le gaz ammoniac par un courant d'air sec et y introduit le bromure mercurique sous le poids de 5 grammes. Ce bromure mercurique a été au préalable pulvérisé, tamisé au tamis n° 100 et desséché sur l'acide sulfurique.

La fiole est rebouchée et soumise au passage du gaz ammoniac. Dès le début, l'expérience a montré que l'absorption était très lente et qu'on ne la rendait pas plus rapide en faisant passer le gaz ammoniac jour et nuit. Aussi, a-t-on fait passer le gaz ammoniac pendant deux heures seulement chaque jour et pesé les fioles après chaque passage. En réalité, les fioles étant bien étanches, l'action se poursuit en dehors du temps où l'appareil producteur de gaz ammoniac est en activité.

1° *Bromure mercurique.*

Résultats. — Nous ferons remarquer que l'on peut prévoir plus particulièrement la formation de trois composés :



$HgBr^2.NH^3$ $3HgBr^2.4NH^3$ $HgBr^2.2NH^3$

Les cinq grammes de bromure mercurique mis en œuvre doivent fixer :

Pour la formation de $HgBr^2.NH^3$......	0gr,236 de gaz NH^3	
— de $3HgBr^2.4NH^3$....	0gr,333	—
— de $HgBr^2.2NH^3$.....	0gr,472	—

Voici les résultats d'une des nombreuses expériences faites, expériences qui ont donné des chiffres très voisins :

Gaz ammoniac fixé sur 5 grammes de bromure mercurique sec.
Température 20°.

Durée de l'expérience en jours	Gaz NH^3 fixé en gr.	Durée de l'expérience en jours	Gaz NH^3 fixé en gr.
1	0,075	9	0,433
2	0,195	10	0,445
3	0,342	11	0,462
4	0,362	12	0,462
5	0,382	13	0,467
6	0,392	14	0,468
7	0,397	15	0,469
8	0,418	16	0,469

Dès maintenant, cette expérience établit que le bromure mercurique fixe le gaz ammoniac à froid, contrairement à ce qui a été affirmé. Cette fixation est extrêmement lente, puisqu'elle a exigé seize jours et qu'elle en aurait demandé plus encore si le poids de bromure mercurique mis en œuvre avait été plus considérable.

Si l'on construit au moyen des chiffres ci-dessus une courbe, en portant en ordonnées les poids de gaz ammoniac fixé et choisissant le décigramme comme unité et en abcisses les journées de contact, on constate que cette courbe est rapidement ascendante dans la partie qui représente les trois premières journées, modérément ascendante de la troisième à la onzième journée, horizontale pour les derniers jours.

On serait tenté d'en conclure qu'elle indique l'existence d'un composé $HgBr^2NH^3$ (gaz ammoniac théorique 0,333). Nous n'admettrons pas cette conclusion, parce que la courbe qui représente la fixation du gaz ammoniac sur le chlorure mercurique ne présente pas cette particularité, qui doit tenir à un état des surfaces. Au contraire, il faut conclure avec certitude que l'action de gaz ammoniac sur le bromure mercurique produit le composé $HgBr^2.2NH^3$, puisque les cinq grammes de bromure mercurique ont fixé $0^{gr},469$ de gaz ammoniac, contre $0^{gr},472$, chiffre théorique, et n'en ont pas fixé plus.

2° Chlorure mercurique.

L'étude de la fixation du gaz ammoniac sur le chlorure mercurique sec a été conduite comme pour le bromure mercurique et avec les mêmes appareils. Dès le début, il est apparu que la fixation du gaz ammoniac sur le chlorure mercurique était encore plus lente et plus pénible que quand on opère sur le bromure mercurique et même s'arrêtait bientôt complètement. On s'est rendu compte que cette inaptitude à l'absorption était due à l'état des surfaces du composé solide en voie de formation. Si, en effet, on procède à sa pulvérisation, on constate que l'absorption du gaz ammoniac reprend.

On a donc modifié légèrement la technique. A partir du sixième jour, on triture tous les trois jours le contenu des fioles au moyen d'une baguette de verre dont l'extrémité est légèrement renflée et arrondie. On fait retomber dans la fiole conique à l'aide d'un petit pinceau, les parcelles de matière solide qui y adhèrent après la trituration. La baguette et le pinceau sont conservés au voisinage de la fiole dans un petit verre à expériences. Cette pratique n'altère pas les résultats d'une façon appréciable.

L'expérience étant de longue durée, nous nous sommes attaché à opérer dans un laboratoire où l'appareil se trouvait seul et n'était pas exposé à des vapeurs acides pouvant attaquer les pinces de nickel et par là en modifier le poids.

Il a fallu trente jours pour atteindre la limite de la fixation du gaz ammoniac sur le chlorure mercurique.

Le tableau suivant exprime les résultats obtenus :

Gaz ammoniac fixé sur 5 grammes de chlorure mercurique sec.
Température 20°.

Durée de l'action en jours	Gaz NH^3 fixé en gr.	Durée de l'action en jours	Gaz NH^3 fixé en gr.	Durée de l'action en jours	Gaz NH^3 fixé en gr.
1..........	0.043	11..........	0.357	21..........	0.560
2..........	0,142	12..........	0,369	22..........	0.564
3..........	0,196	13..........	0,390	23..........	0.569
4..........	0,207	14..........	0,455	24..........	0.579
5..........	0,236	15..........	0,489	25..........	0.589
6..........	0,264	16..........	0,506	26..........	0.619
7..........	0,295	17..........	0,522	27..........	0.628
8..........	0,298	18..........	0,533	28..........	0,626
9..........	0,338	19..........	0,542	29..........	0.627
10..........	0,343	20..........	0,542	30..........	0.626

Les trois composés dont la formation est la plus probable sont : $HgCl^2.NH^3$-$3HgCl^2.4NH^3$-$HgCl^2.2NH^3$.

Cinq grammes de chlorure mercurique doivent fixer théoriquement :

Pour la formation de $HgCl^2.NH^3$...... 0gr,313 de gaz NH^3
— de $3HgCl^2.4NH^3$.... 0gr,418 —
— de $HgCl^2.2NH^3$..... 0gr,627 —

On voit dès lors nettement que l'action du gaz ammoniac a produit le composé $HgCl^2.2NH^3$, puisque 0gr,626 de gaz ammoniac se sont fixés sur cinq grammes de chlorure mercurique sec.

Conclusions générales.

L'expérience qui vient d'être décrite prouve que le bromure mercurique et le chlorure mercurique se combinent au gaz ammoniac à froid, contrairement à ce que l'on avait pensé jusqu'à ce jour et donnent, à sec, les composés $HgBr^2.2NH^3$ et $HgCl^2.2NH^3$. De ce fait, disparaît la différence assez surprenante qui s'établissait entre le bromure mercurique et le chlorure mercurique d'une part et l'iodure mercurique de l'autre.

L'action, pour être lente et pénible, n'est pas moins démontrée. Cette lenteur tient à l'état physique de la matière solide ; elle résulte aussi de la difficulté bien connue de réaliser à froid des réactions complètes entre les solides et les gaz.

Du fait de leur mode de formation, les composés $HgBr^2.2NH^3$, $HgCl^2.2NH^3$ et $Hg^2.2NH^3$ ont nettement le caractère de composés d'addition.

Dès maintenant on peut établir une différence entre ces divers composés. Le dérivé de l'iodure mercurique perd du gaz ammoniac à la température ordinaire en revenant assez rapidement à l'état d'iodure mercurique; les dérivés du bromure mercurique et du chlorure mercurique n'en perdent pas de façon appréciable; ils sont donc plus stables, ce qui montre, par une considération d'un autre ordre, que leur formation pénible est uniquement due à l'état physique des solides.

N° 72. — Détermination du degré d'oxydation de quelques phosphates insolubles; par A. COLANI.

(30.4.1929.)

Récemment, j'ai pris connaissance par hasard de la thèse de Elsholz sur la détermination du degré d'oxydation de l'uranium dans les pechblendes (1). Ceci m'a engagé à publier le travail suivant, exécuté il y a de nombreuses années, sur un sujet analogue. J'avais préparé des phosphates d'oxydes très oxydables (UO^2, Mo^2O^3, FeO) et je leur avais attribué les formules résultant de l'analyse gravimétrique (2). Ces phosphates étaient inattaquables par voie humide, ils résistaient même assez bien à l'acide nitrique bouillant et ne commençaient à s'attaquer que dans l'eau en tube scellé vers 200° et dans l'acide sulfurique bouillant. Aussi, j'avais dû me livrer à de nombreux essais avant de trouver une méthode permettant de déterminer volumétriquement leur degré d'oxydation.

L'attaque en tube scellé vide d'air des métaphosphates des oxydes cités plus haut par une solution aqueuse d'acide sulfurique à 20 0/0, en volume, ne m'a donné une dissolution complète, après 36 heures de chauffe à 200°, qu'avec le métaphosphate ferreux. Il n'y a plus alors qu'à titrer au permanganate le sel ferreux dissous et à vérifier que la teneur en fer ferreux correspond bien à la teneur trouvée gravimétriquement.

En ajoutant du sulfate ferrique à la solution d'acide sulfurique étendu, on obtient une dissolution complète de tous les phosphates considérés (3). Dans cette opération le sulfate ferrique est ramené à l'état ferreux par les oxydes UO^2, Mo^2O^3; d'un titrage au permanganate du sulfate ferreux formé et des résultats de l'analyse gravimétrique, on peut déduire le degré d'oxydation de la substance considérée. Par ce procédé j'ai obtenu des nombres un peu inconstants, en général un peu trop forts.

Je me suis alors adressé au procédé suivant, qui ne diffère de

(1) Elsholz, *Uber die Uranoxyde in den Pechblenden. Inaug. Diss.*, Berlin, 1916.

(2) Colani, *Ann. chim. phys.* (8), 1907, t. **12**, p. 97; *C. R.*, 1914, t **158**, p. 499 et 794.

(3) Hoffmann, *Inaug. Diss.* Berne, 1903 (Fock, édit., Leipzig) p. 10-12, s'est servi de ce procédé, mais à l'ébullition et dans des cas beaucoup plus simples.

celui d'Elsholz que par la température d'attaque (Elsholz opérait dans un ballon au B.-M.). Le phosphate est attaqué en tube scellé à 200° par un volume déterminé d'une solution titrée de bichromate de potasse (3 à 6 gr. au litre), additionnée de 4 0/0 en volume d'acide sulfurique, Il n'est pas nécessaire d'opérer dans le vide ou dans un gaz inerte. Après dissolution complète du phosphate, ce qui peut demander 24 heures de chauffe, on titre comme d'ordinaire le bichromate non réduit, soit par l'iodure de potassium et l'hyposulfite, dans le cas de l'uranium et du molybdène, soit par le sulfate ferreux dans le cas du fer. La quantité du bichromate réduite obtenue par différence a été employée à transformer les oxydes UO^2,Mo^2O^3,FeO en UO^3,MoO^3,Fe^2O^3.

Je me suis assuré au préalable que, dans ces mêmes conditions, la solution de bichromate chauffée avec de l'acide sulfurique et de l'acide phosphorique ne se détitre pas de plus de 1/100 dans les cas les moins favorables; bien souvent, on n'observe pas trace de réduction, à condition de se servir de tubes scellés soigneusement lavés au mélange sulfochromique, puis rincés parfaitement à l'eau distillée. Dans les mêmes conditions, à 250° la décomposition du bichromate peut atteindre 3 0/0 et près de 20 0/0 à 300°; j'ai constaté que la nature du verre intervient dans cette destruction.

Ce procédé d'attaque m'a donné de bons résultats; mais il est inapplicable avec des composés chlorés, tels que le chlorophosphate uraneux.

Dans ce cas très spécial, j'ai eu recours à un procédé très laborieux, dérivant de la méthode indiquée par Job (1) pour effectuer des titrages en liqueurs alcalines. La substance anhydre à analyser est fondue dans le vide sec avec un grand excès de pyrophosphate de sodium. En reprenant par l'eau, le phosphate double se dissout dans la solution aqueuse de pyrophosphate. Comme dans cette fusion, on n'a pas altéré le degré d'oxydation de la substance, on peut faire un titrage au permanganate. Avec les métaphosphates, il est bon pour avoir sûrement une dissolution complète d'ajouter un peu de phosphate trisodique anhydre, et avec les phosphates très basiques, un peu de métaphosphate de sodium, afin de ramener, autant que possible, toute la masse à l'état de pyrophosphate.

Il faut employer des phosphates de sodium bien exempts de toute trace de sulfate, car à haute température le pyrophosphate de sodium réagit sur le sulfate de sodium pour donner un phosphate plus basique, avec dégagement de SO^2+O. Une simple fusion préalable dans le vide suffit pour débarrasser complètement le pyrophosphate de toute trace de sulfate.

On opère alors comme il suit : la matière à analyser est mélangée dans une nacelle de platine avec de 10 à 20 fois son poids de pyrophosphate de sodium anhydre. On place la nacelle dans un tube de platine, formé d'une simple feuille roulée, destiné à recueillir les petites projections de matière fondue qui se produisent quelquefois. On chauffe alors pendant une heure au rouge vif dans un tube de porcelaine bien sec et bien étanche, après avoir fait le vide à la

(1) JOB, *Ann. Chim.* (7), 1900, t. 20, p. 206 et *Thèse*, Paris, 1899, p. 2.

trompe à mercure, qui doit fonctionner pendant toute l'opération pour recueillir le gaz qui pourrait se dégager. Après refroidissement, on introduit le tube de platine et son contenu dans un appareil analogue à celui décrit par Job (p. 6 de la thèse), et on opère la dissolution au sein du gaz carbonique dans 200 à 500 cc. d'eau privée d'air et additionnée de pyrophosphate et de bicarbonate de sodium. On titre ensuite au permanganate.

Ce procédé délicat et pénible m'a donné de bons résultats avec les phosphates de fer et d'uranium ; avec le métaphosphate de molybdène, la dissolution n'est pas toujours complète et la nacelle est énergiquement attaquée. Avec le fer, il n'y a aucune difficulté. Avec l'uranium, on voit mal la fin de l'oxydation au permanganate : la liqueur verte passe insensiblement au jaune vif, par suite de la formation de sel complexe d'uranyle (5), puis le jaune se teinte de rouge, sans terme de passage net. Il faut verser un excès de permanganate ; on peut alors opérer à l'air ; on ajoute du sulfate de manganèse ; on acidule franchement par l'acide sulfurique, on ajoute un volume connu de sulfate ferreux titré pour décomposer l'excès du permanganate, puis on termine le dosage en versant du permanganate, jusqu'à légère teinte rose, dans la liqueur acide qui vire nettement. On ne peut aciduler dès le début la liqueur uraneuse par l'acide sulfurique, car elle précipite alors un pyrophosphate uraneux, gélatineux, insoluble.

Le tableau suivant donne les différents résultats analytiques obtenus.

			Trouvé					Calculé
			Volumétrie, Attaque par				Gravimétrie	
			SO^4H^2	SO^4H^2 + $(SO^4)^3Fe^2$	SO^4H^2 + $Cr^2O^7K^2$	$P^2O^7Na^4$		
I....	P^2O^5,FeO	FeO 0/0 =	33,6	—	33,7	33,2	33,7	33,4
II...	$3P^2O^5$,Mo^2O^3	Mo^2O^3 » =	—	36,4	35,9	—	36,1	36,0
III..	$2P^2O^5$,UO^2	UO^2 » =	—	--	48.9	48,6–48,9	—	48,7
IV..	$2P^2O^5$,UO^2	UO^2 » =	--	49,7	48,8	48,5	48,8	
V...	Chlorophosphate	U » =	—	--	—	64,0	64,2	64,7

III. Préparé en chauffant au rouge de l'acide métaphosphorique et du nitrate d'uranyle dans un courant d'oxygène.

IV. Préparé de même avec le sulfate d'uranyle.

Les analyses confirment la constitution des métaphosphates obtenus dans ces conditions ; ils sont uraneux et non uraniques.

V. $2P^2O^5$,$3UO^2$,UCl^4.

(5) PASCAL, *Bull. Soc. chim.* (4), 1913, t. 13, p. 1089.

N° 73. — Etude du formiate d'uranyle; par A. COLANI.

(30.4.1929.)

Le formiate d'uranyle $UO^2(HCO^2)^2$, H^2O, sel non déliquescent, a été préparé pour la première fois à l'état de pureté par M. Courtois (1), qui a fait connaître en même temps le sel basique $UO^3,2H^2O$, $UO^2(HCO^2)^2$, H^2O. Antérieurement Oechsner de Coninck et Raynaud (2) avaient annoncé l'existence d'un formiate anhydre déliquescent. D'après M. Courtois ce formiate serait l'hydrate à un H^2O, le résultat annoncé par les auteurs précités étant dû vraisemblablement à des erreurs d'analyse. J'ai eu déjà l'occasion de confirmer incidemment l'opinion de M. Courtois (3).

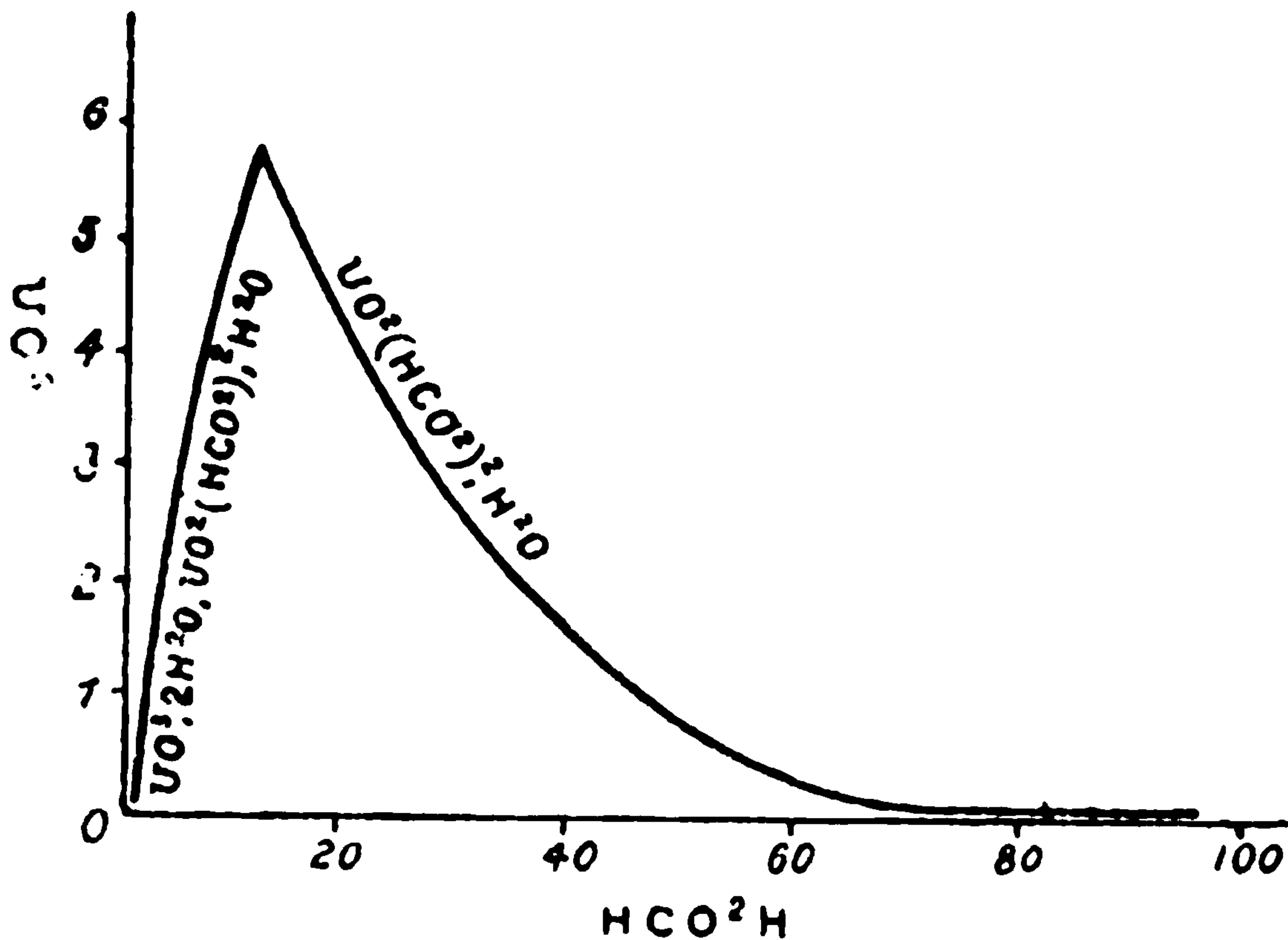
J'ai étudié le système: formiate d'uranyle, acide formique, eau, à 25°. J'ai eu soin d'opérer à l'abri de la lumière, conservant les solutions jusqu'à équilibre, dans une obscurité complète. Mes résultats sont entièrement d'accord avec ceux de M. Courtois. En dissolvant le formiate d'uranyle monohydraté dans l'eau, ou dans les solutions étendues d'acide formique, on observe au bout de quelque temps la précipitation du formiate basique; ce formiate, stable dans l'eau pure, y est très peu soluble. il est plus soluble dans les solutions d'acide formique et sa solubilité croit avec la concentration en acide. La solubilité du formiate d'uranyle décroît au contraire avec la concentration en acide, comme le montre le tableau suivant, résumant mes expériences. Tous les résultats sont indiqués en grammes dans 100 grammes de solution.

La teneur maxima de la solution en UO^3 est de 6,05; ceci correspond à une teneur de 7gr,99 de formiate monohydraté, pour 100 gr. de solution, à 25°. M. Courtois a trouvé qu'à 15° 100 cc. d'eau dissolvent 7gr,2 du même formiate. Les deux chiffres sont très comparables.

Quelques irrégularités dans les points trouvés de la courbe vers $UO^3 = 1,15$ et $HCO^2H = 14,85$, m'ont fait supposer qu'il y avait peut-être là un point anguleux et que la courbe se composerait de deux branches ayant presque même direction et correspondant l'une au monohydrate, l'autre à un sel probablement acide. Il m'a été impossible de préciser cette hypothèse, parce que ce sel acide, s'il existe, se décompose très rapidement à l'air, comme on le verra ci-dessous et que la méthode des solubilités ne permet pas,

(1) Courtois, *Thèse Doctorat Pharmacie*, Paris, 1914, p. 17-28.
(2) Oechsner de Coninck et Raynaud, *Bull. Soc. chim.* (4), 1913, t. **13**, p. 221 et 665.
(3) Colani, *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. **37**, p. 857. Sur un point de cette note M. Raynaud a publié (*Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. **37**, p. 1375) une réclamation de priorité. Il m'était malheureusement impossible de connaître la note antérieure de cet auteur, motivant sa réclamation : Cette note avait en effet été publiée dans *P. V. Soc. Sc. phys. nat. Bordeaux*, 1913-1914, p. 54-57, dont les travaux ne sont analysés dans aucun des périodiques de bibliographie chimique; on ne peut tenir compte de publications faites dans de telles conditions.

UO^3	HCO^2H total	Phases solides
0,076	0,012	$UO^3,2H^2O,UO^2(HCO^2)^2,H^2O$
0,368	0,285	
0,759	0,806	
1,07	1,33	
3,06	4,88	
4,87	8,23	
6,05	10,87	
5,71	12,33	$UO^2(HCO^2)^2,H^2O$
4,12	20,16	
2,52	31,57	
1,15	44,85	
0,765	50,67	
0,325	61,32	
0,116	72,29	
0,058	85,86	
0,057	93,93	



dans le cas présent, de déterminer les points de la courbe avec une précision suffisante. On se trouve ici dans un cas où la méthode de solubilité est incertaine. J'ai déjà montré un autre exemple d'incertitude de cette méthode dans le cas du système : sulfate d'uranyle, acide sulfurique, eau (4).

L'expérience suivante peut pourtant faire soupçonner l'existence d'un formiate acide. Une quantité pesée de formiate d'uranyle monohydraté, finement pulvérisé, a été placée dans une large boîte

(4) COLANI, *Bull. Soc. chim.* (4), 1928, t. 43, p. 754.

en verre tarée, pouvant être fermée par un couvercle rodé. La boîte débouchée était exposée sous cloche de verre aux vapeurs d'acide formique cristallisable (température du laboratoire). De temps à autre on agitait le formiate pour renouveler les surfaces. Le formiate a lentement absorbé de l'acide formique et l'absorption s'est arrêtée au bout de deux mois; l'augmentation de poids était alors de 10,4 pour 100 de formiate monohydraté. La formation du formiate acide $UO^2(HCO^2)^2$, (HCO^2H), H^2O nécessite une absorption calculée de 12.1 0/0.

Le formiate ayant absorbé des vapeurs d'acide formique reperd cet acide avec une grande rapidité par exposition à l'air. Au bout d'une heure il a reperdu tout l'acide absorbé et a repris son poids initial.

N° 74. — Préparation de l'uranium pur; par M. Erling BOTOLFSEN.

(20.3.1929.)

Par la méthode qui va être décrite, l'auteur a obtenu de l'uranium métallique pur.

L'octoxyde de l'uranium est traité par du calcium métallique — de préférence sublimé — dans le vide. D'après l'équation $U^3O^8 + 8Ca = 3U + 8CaO$, 1 gr. de calcium peut réduire 2,6331 gr. de l'oxyde. Préférablement on emploie cependant du calcium en excès, en général 1 à 1,5 parties de calcium pour 2 parties de l'oxyde.

Le mélange de calcium et de l'octoxyde d'uranium est placé dans un tube de fer, d'une longueur de 10 cm., et d'un diamètre de 2 cm., fermé à une extrémité.

Ce tube de fer est introduit dans un tube de quartz, d'une longueur de 40 cm. et d'un diamètre de 3 cm. intérieur, également fermé à une extrémité. Le tube de quartz est fermé par un bouchon de caoutchouc. Le bouchon est traversé par deux tubes, l'un de fer, l'autre de verre. Le tube de fer a une longueur de 45 cm. et un diamètre de 1 cm. Il est refroidi intérieurement par un courant d'eau. Le tube de verre fait communiquer l'appareil avec une pompe à vide. Son diamètre intérieur est d'environ 0,5 cm. Pour protéger le bouchon de caoutchouc contre le rayonnement de chaleur, le tube de fer refroidi porte deux plaques circulaires de fer. La partie supérieure du tube de quartz est également refroidie. Enfin la surface du bouchon de caoutchouc est munie d'une couche de picéine.

Le tube de quartz ainsi préparé est placé dans un four électrique, et mis en communication avec la pompe à vide.

Après avoir vidé l'appareil jusqu'à une pression de l'ordre de *n*/100 mm. Hg, la partie renfermant le tube de fer est chauffée.

On voit que le principe de l'appareil est le même qui a déjà été indiqué par L. Hackspill et l'auteur pendant leur recherche sur le carbure de calcium (1).

(1) E. BOTOLFSEN, *Ann de Chim.*, 1922.

La température est maintenant élevée au-dessus du point de fusion de calcium, où la réduction de l'oxyde de l'uranium se passe et l'uranium se sépare sous forme d'une poudre métallique. Le calcium en excès se volatilise, traverse la masse en achevant la réduction, et se condense sur le tube de fer refroidi sous forme d'une couche métallique.

Après avoir laissé refroidir l'appareil, on trouve dans le tube de fer un mélange d'uranium, d'oxyde de calcium (et, si le chauffage n'a pas été assez prolongé, de calcium non distillé).

L'uranium se présente en poudre fine, tandis que l'oxyde de calcium est en petits morceaux de même forme que les tournures de calcium employées. Par conséquent, on peut assez bien séparer l'uranium de l'oxyde de calcium par passage au travers d'un tamis convenable. L'auteur s'est servi d'un tamis à 90 mailles par cm^2.

Après le passage au tamis, le produit est traité par l'acide acétique à 2 0/0 en refroidissant. Puis la poudre est lavée à l'eau, également en refroidissant, et ensuite séchée à l'aide de l'alcool et de l'éther.

La poudre grisâtre d'uranium a été analysée : par chauffage dans l'oxygène le métal a été transformé en octoxyde, qui, pour contrôle, a été réduit en bioxyde par chauffage dans l'hydrogène. L'analyse indique une teneur en uranium de 99,95 0/0.

L'uranium a aussi été soumis à l'analyse qualitative aux rayons X, sans que la moindre trace d'impuretés ait pu être constatée.

L'auteur a voulu voir si l'uranium, comme le fer (2), se sublime dans le vide extrême au-dessous de son point de fusion.

Dans ce but, 1,1112 gr. d'uranium a été pesé dans une capsule de platine et chauffé dans le vide extrême à 1200° C. pendant 25 heures. Après ce temps on ne peut constater ni condensation de métal dans les parties froides de l'appareil, ni perte de poids de l'uranium pesé. L'essai a été répété avec le même résultat.

Il paraît alors justifié de conclure que l'uranium métallique ne se sublime pas au-dessous de son point de fusion dans les conditions indiquées.

Laboratoire de l'institut Chimique de l'Université de Oslo, avril 1929.

N° 75. — Emploi des épidibromhydrines substituées pour la préparation des carbures acétyléniques. Hexène et hexine γ; par MM. LESPIEAU et WIEMANN.

(15.4.1929.)

L'emploi de l'épidibromhydrine ordinaire pour arriver aux composés $CH^2{=}CBr.CH^2R$ (Lespieau et Bourguel, *C. R.*, t. **170**, p. 1584; 1920) a permis d'obtenir, tant en France qu'à l'Etranger, un assez grand nombre de carbures mono et di-acétyléniques vrais. Nous nous sommes demandés ce que donnerait l'emploi des épidi-

(2) *Compt. Rend.*, t. **185** (1927), p. 629.

bromhydrines décrites par M. Bouis (Thèse de doctorat ès sciences. Paris, 1928).

On obtient celles-ci en attaquant par la potasse en morceaux les tribromures $CH^2Br.CHBr.CHBr.R$ de M. Delaby. Cette attaque conduit à des bromures $C^3H^3Br^2R$. Comme ces derniers sous l'action de la poudre de zinc dans l'alcool fournissent des carbures alléniques $CH^2{=}C{=}CH{-}R$, on a là, comme l'a montré M. Bouis, une méthode générale de synthèse de ces carbures, et ceci exige que les deux atomes de brome y soient fixés sur deux atomes de carbone voisins. D'où deux formules à envisager :



$CH^2{=}CBr{-}CHBr{-}R$ (I)



$CH^2Br{-}CBr{=}CH{-}R$ (II)

M. Bouis a adopté la formule (I) et voici sa principale raison :

Un composé 1-éthylénique a généralement un point d'ébullition voisin de celui du corps saturé qui lui correspond, tout au moins dans les cas aussi simples que celui en cause ici, or, l'épidibromhydrine pour laquelle le R est C^2H^5 bout à 173°, le bromure $CH^2Br.CHBr.CH^2.C^2H^5$ à 184° et l'isomère $CH^3.CHBr.CHBr.C^2H^5$ à 178°. Mais cet argument se retourne contre lui, car il a indiqué que l'épidibromhydrine ne bouillait pas à 173° sans décomposition (*Loc. cit.*, p. 36) il faut donc faire la comparaison sous des pressions où la décomposition ne se produit pas, or, sous 12 mm. l'épidibromhydrine passe à 75-76° d'après Bouis, à 72-74° d'après nous, le dibromopentane-1.2 à 68° d'après Kirrmann, et sous 14 mm. le dibromopentane-2.3 à 60°,5-61° d'après van Risseghem (*C. R.*, t. **158**, p. 1696; 1914). C'est donc la formule (II) qui paraît la plus probable.

Il y a une autre présomption en sa faveur. M. Bouis ayant traité par le tribromure de phosphore les alcools $CH^2{=}CH.CHOH.R$ a obtenu uniquement les bromures $CH^2Br.CH{=}CH.R$. On constate donc dans ce cas que le brome quitte le troisième atome de carbone pour se porter sur le premier, et on est amené à penser qu'il tend à en faire de même dans le cas des épidibromhydrines, leur constitution étant fort analogue à celle du monobromure précédent; leur forme I serait alors peu stable.

Il semble de prime abord que les réactions magnésiennes que nous voulions tenter sont de nature à élucider la question. En effet si le dibromure agit sur un magnésien $R'MgBr$ suivant la forme I, on doit obtenir un monobromure $\begin{array}{l}CH^2{=}CBr.CH.R\\ \qquad\qquad\quad |\\ \qquad\qquad\quad R'\end{array}$, d'où l'on pourra tirer un carbure acétylénique vrai et ramifié, tandis qu'avec la formule II on doit s'attendre à un carbure acétylénique linéaire $R'.CH^2.C{\equiv}C.R$, dont le point d'ébullition serait plus élevé que celui du carbure acétylénique vrai. Ce point, si le carbure était inconnu, pourrait d'ailleurs se déduire aisément des points d'ébullition de ses isomères linéaires, étant données les régularitsé habituelles.

Mais cette méthode est loin d'être aussi sûre qu'elle le paraît,

car les recherches poursuivies à nos côtés par M. Prévost ont établi que les bromures $CH^2Br.CH{=}CH.R$ par action sur les magnésiens donnent simultanément les carbures $R'.CH^2.CH{=}CH.R$ et $CH^2{=}CH.CH(R').R$. Il pouvait en être de même avec les épidibromhydrines en question.

En fait l'épidibromhydrine en C^5, bouillant à 72° sous 12 mm., et le bromure d'éthylmagnésium nous ont donné deux carbures acétyléniques, le méthyl-3-pentine-1 et l'hexine γ, mais dans les proportions de 0gr,2 environ du premier pour 25 gr. du second. La présence du premier serait passée inaperçue sans le nitrate d'argent alcoolique, qui nous a fourni un précipité bien défini, cristallisé et analysable.

On peut donc déduire de ce fait, qui a été corroboré en remplaçant le bromure de méthylmagnésium par celui d'éthylmagnésium, qu'à moins d'une transposition presque totale lors de la réaction magnésienne, l'épidibromhydrine en C^5 de M. Bouis a la formule II. Et il semble bien en être de même pour l'épidibromhydrine en C^4, que M. Bouis n'a pas préparée, mais que nous avons obtenue d'une façon analogue et qui bout à 59° sous 12 mm.

Néanmoins la question reste complexe. En attaquant sous 10 cm. de mercure du tribromure $CH^2Br.CHBr.CHBr.C^2H^5$, fort pur puisqu'il avait été égoutté à — 1°, nous avons obtenu un liquide qui, lavé et séché, a commencé à distiller à 68° sous 11 mm. Or, en le fractionnant, redistillant la tête, puis recommençant ce traitement à plusieurs reprises nous avons observé qu'on arrivait à isoler chaque fois une tête bouillant plus bas que précédemment (ayant opéré sur une vingtaine de centimètres cubes de tribromure nous sommes arrivés ainsi à 3 cc. ayant passé à 57-59° sous 11 mm.), mais que chaque fois aussi cette tête redistillée fournissait une portion passant vers 72°. Pourtant la teneur en brome ne changeait pas, et la réfraction moléculaire ne variait que très peu. On pourrait penser que l'on avait affaire à un mélange des deux épidibromhydrines I et II, très difficile à bien séparer. Il nous semble plus probable qu'il y a bien en effet les deux épidibromhydrines, mais que la première se transforme facilement en la seconde, la transformation s'accélérant sous l'action de la chaleur. Aussi quand, comme l'avaient fait M. Bonis, puis nous, en vue d'avoir des corps bouillant bien, on multiplie les rectifications, on n'obtient que la deuxième, la première ayant fini par se transformer à peu près totalement.

Et ce qui serait de nature à confirmer cette manière de voir, c'est que la fixation de deux atomes de brome sur l'éthylallène, faite à froid au sein d'une grande masse d'éther, nous a à deux reprises donné deux bromures, bouillant sous 11 mm., l'un à 56°, l'autre à 70°, tous deux répondant à la formule $C^5H^8Br^2$. Mais à la première rectification le second paraissait peu abondant, tandis qu'à mesure que nous redistillions, le premier disparaissait. Remarquons que le point d'ébullition 56° sous 11 mm. est tout à fait de l'ordre de celui que l'on peut attendre pour le corps $CH^2{=}CBr.CHBr.C^2H^5$ étant

donné le point d'ébullition du bromure $CH^3.CHBr.CHBr.C^2H^5$, 61° sous 14 mm. Mais, si notre supposition est exacte, on ne peut avoir par distillation l'épidibromhydrine I exempte de son isomère II.

Au cours de ce travail nous avons obtenu quelques corps encore inconnus, l'hexène et l'hexine γ, ainsi que divers bromures.

Partie expérimentale.

Nous sommes partis du bromure $CH^2Br.CH{=}CH.C^2H^5$ fait par le procédé de M. Bouis, et nous lui avons ajouté deux atomes de brome en restant vers 0°, mais sans utiliser de solvant. Ceci nous a donné un dibromure, un tri et un tétra.

Le dibromure répond à la formule $CH^2Br.CH^2.CHBr.C^2H^5$. Tel que nous l'avions il bouillait à 73-75° sous 14 mm.; à 25° $d = 1,681$; $n_D = 1,509$ R. M. 40,85 théorie 40,82. Sa pureté n'était pas aussi grande que nous l'aurions voulu, car son analyse indiquait un déficit en brome d'environ 1,3 pour 100, c'est qu'il était difficile de le séparer des autres bromures l'accompagnant et nous n'en avions pas assez pour le rectifier encore. Néanmoins sa formule brute ne pouvait faire doute. Or, ce ne pouvait être ni le 1.2, ni le 2.3-dibropentanes, vu le point d'ébullition, mais ce pouvait être le dibromure que Rosanow croit 1.3 et qu'il a rencontré dans les produits d'attaque de l'éthyltriméthylène par le brome Eb. = 190°, à 20°, $d = 1,6721$; $n_D = 1,50482$. R. M. 40,79.

Si nous avions obtenu ce dibromure ce ne pouvait être que par fixation d'acide bromhydrique sur le bromure point de départ $CH^2Br.CH{=}CH.CH^2.CH^3$, cette fixation ayant, comme celle qui a lieu avec le bromure d'allyle, donné principalement un bromure 1.3. Quant à l'acide HBr nécessaire il provenait de l'action du brome sur les corps en présence, et en fait on apercevait des fumées de cet hydracide lors de la bromuration du monobromure. Afin de voir ce qu'il en était nous avons préparé à nouveau de ce monobromure et l'avons saturé d'acide bromhydrique à froid nous avons ensuite maintenu le tout à 100° pendant 5 heures en tube scellé. Le liquide refroidi a été lavé à l'eau, puis au carbonate de soude, séché et distillé. La tête a été resaturée d'hydracide, etc. Nous sommes arrivés après trois opérations de ce genre à isoler sous 12 mm. une tête peu abondante Eb. = 60-70° puis un liquide passant à 75-76°,5 répondant à la formule $C^5H^{10}Br^2$ (Br pour 100, 69,33), ayant à 25°, $n = 1.508$; $d = 1,681$; R. M. 40,79.

Le point d'ébullition, est en faveur de la formule qui veut les bromes en 1.3. En effet, entre les dibromobutanes 1.2 et 1.3, il y a une différence de 8° dans les points d'ébullition. Or, notre bromure bout environ 7° plus haut que le dibromopentane-1.3.

Traité par la poudre de zinc et l'alcool ce bromure nous a donné un carbure qui a passé tout entier de 35°,8 à 36°. Ce point a été retrouvé après que le carbure eut séjourné sur du sodium. Or, le pentène-1 bout à 31°, et l'éthyltriméthylène à 36°-38°,5 d'après M. Rosanow. Comme nous n'avons obtenu que 4 grammes de ce carbure, nous ne pouvons affirmer qu'il était exempt d'isomères, malgré la fixité du point d'ébullition. Voici toujours les constantes

que nous avons déterminées : à 22°, $d = 0,666$; $n_D = 1,377$. Elles diffèrent passablement de celles de M. Rosanow, 0,6832 et 1,3984 à 20°. Celui-ci a eu entre les mains une quantité de produit plus grande que nous, et a pu par suite le purifier mieux, néanmoins, la densité que nous avons trouvée se rapproche plus de celle que Gustavson a donnée pour un isomère le diméthyltriméthylène, 0,6601 à 21°.

Si l'on calcule les réfractions moléculaires on trouve : théorie 23,09; avec nos nombres 24,17. et avec ceux de M. Rosanow 23,68. Il y aurait donc ici une assez forte exaltation, mais c'est le cas pour tous les composés triméthyléniques : 0.65 pour le diméthyltriméthylène (Gustavson); 0,69 pour l'acide triméthylènecarbonique (Bruhl); 1,2 pour les deux triméthylcyclopropanes (Zelinsky); nous aurions une exaltation de 1,10 voisine du nombre de M. Zelinski, M. Rosanow aurait 0,59.

Nous pensons que l'on est en droit de généraliser le fait précédent c'est-à-dire de croire que les bromures $CH^2Br.CH^2.CHBr.R$ peuvent être obtenus à partir des composés $CH^2Br.CH{=}CH.R$ de M. Bouis, ce qui faciliterait l'obtention des dérivés substitués du triméthylène dont quatre seulement figurent dans le Beilstein en cours de publication (supplément compris).

La production visible d'acide bromhydrique indiquait la formation d'un produit de substitution, qui devait se retrouver dans les queues de l'opération. Et en effet il a passé vers 152° sous 15 mm. un corps qui a cristallisé par refroidissement et qu'on a purifié en le laissant déposer par refroidissement de sa solution dans l'alcool méthylique bouillant. Ces cristaux fondent à 114°; il sont identiques à ceux du tétrabromure $CH^3.CHBr.CHBr.CHBr.CH^2Br$ obtenu d'une façon différente par M. Prévost.

Le tribromure $CH^2Br.CHBr.CHBr.C^2H^5$ a été obtenu par M. Delaby. Nous avons trouvé qu'il se congèle facilement, ce qui permet de le purifier plus aisément que par distillation. Il fond entre 2°,5 et 3°; néanmoins nous ne lui avons pas encore trouvé une réfraction moléculaire irréprochable : à 21°, $d = 2,0682$; $n_D = 1,5583$. d'où R. M. 48,19, théorie 48,58. M. Delaby 47,85, M. Bouis 48,09.

Epidibromhydrine $CH^2Br.CBr{=}CH.C^2H^5$. L'attaque du tribromure précédent par la potasse en morceaux sous la pression ordinaire fournit un distillat se séparant en deux couches. Celle du dessus est de l'eau contenant de l'acide bromhydrique, probablement par suite d'une décomposition pyrogénée du tribromure resté inaltéré vers la fin de la distillation. La couche inférieure lavée, sécbée, passe de 60° à 80° sous 15 mm., mais après de nombreuses rectifications, qui ont fourni une tête et une queue peu importantes, et dont l'analyse ne correspondait à rien de défini, on a isolé un liquide $C^5H^8Br^2$ passant de 72°,5 à 76° sous 13 mm. On l'a fractionné de degré en degré, et on a étudié les constantes des diverses fractions. On a ainsi trouvé pour la portion 72°,5-73°,5 sous 13 mm. à 19°, $d = 1,745$, $n_D = 1,53079$ d'où R. M. 40,40; pour la portion 75-76°, toujours sous 13 mm., $d = 1,7475$, $n_D = 1,5329$ R. M. 40,49; R. M. théorique 40,35. M. Bouis avait indiqué Eb. = 75-76° sous 12 mm. Br 0/0, 70,24. Rien ne prouve que nous ayons eu affaire à

un mélange de deux isomères, mais si cela était leurs points d'ébullitions seraient très voisins, et l'isomérie serait bien plutôt justiciable des formules stériques que des formules planes.

Nous adopterons pour ce dibromure la formule $CH^2Br.CBr{=}CH.C^2H^5$ pour les raisons mentionnées au début. On pourrait penser à l'action de l'ozone pour déceler l'endroit où se trouve la double liaison, mais on ne voit pas pourquoi cette action fournirait des renseignements crucialement probants avec un corps qui paraît présenter un exemple net de tautomérie; l'action magnésienne offre ni plus ni moins de garanties semble-t-il.

L'épidibromhydrine étant étendue d'éther on lui a ajouté le bromure de méthylmagnésium, puis on a acidulé et extrait à l'éther. Celui-ci chassé on a obtenu presqu'uniquement le corps qui suit :

Le bromure $CH^3.CH^3.CBr{=}CH.C^2H^5$ bout à 34° sous 16 mm. A 21° $d = 1,197$, $n_D = 1,459$, d'où R. M. 37,23, théorie 37,20. Cryoscopie acétique 168, Br 0/0 49,11.

Epidibromhydrine $CH^2{=}CBr.CHBr.C^2H^5$. Comme on ne retrouvait qu'une quantité du corps précédent notablement inférieure à celle qu'on aurait pu attendre, il fallait que l'éther en distillant ait emmené quelque chose, probablement de l'éthylallène, car l'un de nous a montré qu'il se faisait de l'allène dans l'action de l'épidibromhydrine ordinaire sur un magnésien. En vue de voir ce qu'il en était on a ajouté du brome à l'éther distillé, tant que la décoloration a été rapide à froid, et on a ensuite chassé l'éther. Il est resté un résidu d'où on a pu extraire deux bromures. Le plus abondant était identique à l'épidibromhydrine utilisée, bouillant à 71° sous 11 mm. bien caractérisée par ses propriétés. Mais auparavant il passait un isomère, qui nous a paru être le corps $CH^2{=}CBr.CHBr.C^2H^5$, Eb. = 56° sous 11 mm. (ce qui serait bien d'accord avec ce fait que $CH^3.CHBr.CHBr.C^2H^5$ bout à 60° sous 14 mm.), ayant à 23° $d = 1,711$; $n_D = 1,5182$, d'où R. M. 40,40. Br 0/0, 69,59. Attaqué par la poudre de zinc en solution alcoolique ce corps a réagi vivement et a donné un carbure bouillant à 43-45° ce qui est le point indiqué par M. Bouis pour l'éthylallène.

Nous avons au début de ce ce mémoire mentionné que l'attaque du tribromure $CH^2Br.CHBr.CHBr.C^2H^5$ par la potasse, effectuée sous pression réduite, fournissait un liquide contenant en outre de l'épidibromhydrine bouillant à 72° sous 12 mm., une tête plus volatile $C^5H^8Br^2$ qu'on avait amené à passer entre 57 et 59 0/0 sous 11 mm. mais qui, par distillation répétée, semblait fournir toujours une portion passant vers 72°.

Cette question méritant d'être éclaircie, nous avons préparé quelques grammes d'éthylallène en suivant les indications de M. Bouis. Ce carbure ayant été dissous dans quinze volumes d'éther on lui a ajouté deux atomes de brome en maintenant la température vers 0°, puis on a chassé l'éther et distillé le résidu sous pression réduite. Plus des trois quarts ont passé à 61° sous 16 mm., on leur a trouvé à 22°, $d = 1,712$; $n_D = 1,520$ d'où R. M. 40,49. Cryoscopie acétique 228, ce qui est le nombre théorique. Br 0/0 70,51. On a donc bien affaire ici à une épidibromhydrine $CH^2{=}CBr.CHBr.CH^3$ isomérique de celle décrite par M. Bouis.

Nous n'avons pas voulu passer du composé $C^6H^{11}Br$ au dérivé acétylénique correspondant par action de la potasse alcoolique, ou de l'amidure de sodium, ces procédés risquant de provoquer des isomérisations, chose qu'il fallait complètement éviter ici. Nous avons préféré employer le chemin suivant : fixation de deux atomes de brome, enlèvement de HBr par la soude alcoolique à froid, et enlèvement des deux atomes d'halogène restant par la poudre de zinc.

La fixation de Br^2 à froid, en l'absence de solvant nous a fourni un di, un tri, et un tétrabromure, mais surtout du tri.

Le tribromure $CH^3CH^2CBr^2CHBr.C^2H^5$ bout à 105-106 sous 9 mm. ; à 20°, $d = 1,9434$; $n_D = 1,5508$; R. M. 53,01 ; théorie 53,20 ; Br 74,01, théorie 74.03. Cryoscopie acétique 325 et 322,5, théorie 323.

Un *dibromure saturé*, répondant à la formule $C^2H^5.CHBr.CHBr.C^2H^5$, Eb. = 73-74° sous 10 mm. ; Br, 64,99 0/0 ; théorie, 65,57. A 20°, $d = 1,5995$; $n_D = 1,5042$; R. M. 45,18 ; théorie, 45,44, passait avant le tribromure précédent.

Carbure $CH^3CH^2CH{=}CH.CH^2.CH^3$. On l'a eu par action de la poudre de zinc sur le dibromure précédent. Il bout à 64° sous 753 mm. A 19°, $d = 0,6807$; $n_D = 1,394$; R. M. 29,52, théorie 29,44. Nous n'avons pas trouvé ce carbure dans le Beilstein, mais son isomère $CH^2{=}CH.CH^2.CH^2.CH^2.CH^3$ bout aussi à 64° et on sait, par ce que l'on connaît de la série en C^7, que le passage de la double liaison de α en γ ne modifie pas le point d'ébullition chez de tels carbures.

Un *tétrabromure* $C^6H^{10}Br^4$ passe après le tribromure $C^2H^5.CBr^2.CHBr.C^2H^5$. Eb. = 151° sous 12 mm., $d = 2,225$; $n_D = 1,586$; à 20°, R. M 60,64, théorie 60,96. Br 0/0, 78,9, théorie 79,60.

Lors de la bromuration du monobromure éthylénique, en C^6 il y a donc eu surtout fixation de Br^2, mais aussi un peu de substitution de brome ce qui a fourni le tétrabomure et HBr, celui-ci se fixant sur le monobromure a donné un dibromure.

3.4-Dibromohexène-3. Le tribromure en C^6 a été versé dans de l'alcool à 95° auquel on avait préalablement fait dissoudre un atome de sodium. La réaction est immédiate et presque quantitative à froid. On distille au bain-marie la majeure partie de l'alcool, et on reprend le résidu par l'eau. On arrive ainsi au dibromure éthylénique $CH^3.CH^2.CBr.{=}CBr.CH^2.H^3$ Eb. = 60-61° sous 9 mm. A 20°, $d = 1,6128$, $n_D = 1,514$, R. M. 45,17, théorie 44,97. Br 0/0, 65,0, théorie 66,11.

Ce dibromure a été introduit peu à peu dans un ballon contenant 2 atomes de zinc en poudre et 4 volumes d'alcool portés à 70°. Une réaction s'est manifestée, on l'a achevée par une ébullition d'une heure au réfrigérant ascendant, et on a ensuite distillé au bain-marie tant que l'addition d'eau au distillat a provoqué l'apparition de deux couches. Le liquide surnageant l'eau mélangée à l'alcool a été séché au chlorure de calcium, puis distillé.

Sous 770 mm. il a passé une tête très faible, une dizaine de gouttes, entre 65 et 70°, puis la température est montée brusquement à 79° et s'est maintenue entre 79 et 80° pendant 33 minutes, poids du distillat 24 gr., après quoi elle a baissé, la distillation

s'arrêtant d'elle-même. Il restait alors dans le ballon une petite quantité d'un liquide plus lourd que l'eau, et qui ne pouvait passer avec la colonne employée.

La portion de tête, 65-70°, contient un corps acétylénique vrai, car elle précipite le chlorure cuivreux ammoniacal, mais le précipité est assez soluble. Elle précipite aussi le nitrate d'argent alcoolique, le précipité étant assez soluble dans l'alcool. Dans 0gr,1676 de ce précipité lavé on a trouvé un pourcentage d'argent de 60,20, il faut 60,17 pour $NO^3Ag.AgC{\equiv}C.CH(CH^3).C^2H^5$. Il est donc naturel d'admettre ici la formation du carbure correspondant, et par suite celle du monobromure éthylénique correspondant dans le bromure résultant de la réaction magnésienne, mais en quantité très faible, puisque ce bromure est resté inaperçu et que le carbure n'a été obtenu qu'en quantité infime.

Hexine γ $C^2H^5.C{\equiv}C.C^2H^5$, c'est le carbure passant à 79-80°. Il fond à — 51°. A 20°, $d = 0,724$; $n_D = 1,4115$; R. M. 28.13, théorie 27,90. Cryoscopie 84,5; C, 88,05; H, 11,82; théorie 82,5; 12,19; 87,80.

La constitution se déduit du point d'ébullition. L'hexine α bout à 71-72°, le β à 84-85°. Or, voici les points d'ébullition des heptines et octines α, β, γ dans l'ordre : 100°; 111-113; 106-107°; et 126°; 136; 131°. On voit que le corps γ a son point d'ébullition compris entre ceux de ses deux isomères; ajoutons que notre carbure ne précipite ni le nitrate d'argent, ni le chlorure cuivreux, mais qu'il précipite le sublimé de ses solutions hydroalcooliques.

Un travail calqué sur le précédent a été fait en remplaçant le bromure de méthylmagnésium par celui d'éthyle. Cependant on a attaqué le produit de l'action magnésienne directement par la potasse alcoolique. Le résultat a été en accord avec le précédent.

— La réaction magnésienne a donné une quantité notable de propylallène, puis le composé $CH^3.CH^2.CH^2.CBr{=}CH.C^2H^5$ Eb. = 54°,5 sous 25 mm., 44°,5-45° sous 12 mm. A 22°,5, $d = 1,1712$, $n_D = 1,463$. R. M. 41,52, théorie 41,82. Cryoscopie acétique 181, théorie 177. Br, 45,33, théorie 45,19.

— Attaqué par la potasse alcoolique le bromure précédent a fourni un liquide se scindant en deux à la distillation; une portion faible Eb. = 87-88°,5 qui précipite le nitrate d'argent et le chlorure cuivreux; ce doit être le carbure $CH{\equiv}C.CH(CH^3)^2$ à 25°, $d = 0,724,6$ $n_D = 1,4043$. R. M. 32,42, théorie 32,52. M. Prévost, vers le même moment, avait préparé le même carbure à nos côtés (*C. R.*, t. **187**, p. 947; 1928). Par action du bromure $CH^2Br.CH{=}CH.C^2H^5$ sur le bromure d'éthylmagnésium il avait obtenu simultanément les deux carbures éthyléniques $C^2H^5.CH{=}CH.C^2H^5$ et $CH^2{=}CH.CH(C^2H^5)^2$; du second il était passé au carbure $CH{\equiv}C.CH(C^2H^5)^2$; par fixation de Br^2 et enlèvement de 2 HBr. Il a trouvé comme nous Eb. = 87°, La densité et l'indice qu'il a différent un peu des nôtres, 0,7272 et 1,4023 à 22°, néanmoins il s'agit bien du même corps à des degrés de pureté un peu différents, et les particularités que présentaient

les deux échantillons en donnant, ou ne donnant pas, de précipité avec le chlorure cuivreux ou le nitrate d'argent dans les mêmes conditions étaient les mêmes. L'analyse a donné à M. Prévost, C, 87,93; H, 12,67.

— Mais le principal produit de la réaction de la potasse a été l'heptine γ, Eb. = 105-106°, point d'ébullition bien connu, et pour lequel nous avons trouvé à 25°, $d = 0,7337$; $n_D = 1,415$; R. M. 32,76, théorie, 32,52. Disons cependant que cette fois le poids du carbure linéaire n'a été qu'une quinzaine de fois celui de son isomère ramifié.

Nous mentionnerons encore ici un commencement d'étude fait en partant du bromure $CH^2Br.CH{=}CH.CH^3$. Par absorption de brome ce corps donne un tribromure $CH^2Br.CHBr.CHBr.CH^3$, Eb. = 101-101°,5 sous 13 mm., fus. vers — 19°.

— Attaqué par la potasse ce dernier donne deux épidibromhydrines, l'une $CH^2Br.CBr{=}CH.CH^3$, Eb. = 58°,5-59°,5 sous 12 mm.; à 25°, $d = 1,88$; $n_D = 1,5392$; R. M. 35,65 théorie 35,73; Br 0/0, 74,81. L'autre $CH^2{=}CBr.CHBr.CH^3$, offrant moins de garanties de pureté, passait à 50-52° sous 17 mm., à 22°, $d = 1,8698$; $n_D = 1,536$; R.M. 35,68. On trouvait le même corps en fixant du brome sur le méthylallène, ainsi que son isomère, mais tandis qu'on arrive à obtenir ce dernier bouillant bien, le précédent semble se transformer peu à peu, même à la température ordinaire; en cinq jours à 25° sa densité était devenue 1,877 et son point d'ébullition 62-61°; on tendait donc vers l'isomère 1.2-dibromé.

En résumé : 1° les épidibromhydrines décrites par M. Bouis nous paraissent avoir leurs bromes dans la position 1.2. Mais dans les têtes de leurs préparations on rencontre leurs isomères 2.3; seulement il semble bien que ceux-ci ont grande tendance à se tranformer en les premiers, en sorte qu'on les fait progressivement disparaître quand on cherche à avoir des corps présentant un point d'ébullition constant.

2° Les épidibromhydrines 1.2, réagissant sur les magnésiens donnent des bromures éthyléniques linéaires, qui, par perte d'une molécule d'acide bromhydrique, fournissent des carbures acétyléniques substitués. Il y a donc là une extension de la méthode de Lespieau et Bourguel.

En même temps que l'on obtient ces carbures acétyléniques substitués on obtient aussi des carbures acétyléniques vrais ramifiés, mais si l'on se sert d'épidibromhydrines-1.2 très purifiées, on n'obtient que de faibles quantités de ces derniers carbures, en sorte que l'on peut se demander si leur présence n'est pas due à la présence de traces d'épidibromhydrines 2.3 dans les 1.2. Néanmoins la possibilité que les 1.2 puissent donner les deux carbures n'est pas exclue. Une recherche avec les épidibromhydrines 2.3 purifiées autant que possible donnerait à cet égard d'utiles renseignements. Rappelons toutefois que M. Prévost a montré que les bromures $CH^2Br.CH{=}CH.R$ réagissant sur les magnésiens donnent les deux dérivés linéaires et ramifiés.

N° 76. — La réaction entre un mélange d'éthers-sels et le bromure de phénylmagnésium. La labilité des groupements alcoyles dans quelques éthers-sels ; par Henry GILMAN et Jack D. ROBINSON.

(25.2.1929.)

Introduction.

L'action alcoylante des éthers alcoyliques les plus simples des acides sulfoniques sur les halogénures organomagnésiens place ces éthers pratiquement à part de tous les autres éthers. La marche probable de cette alcoylation, comme l'ont proposé Gilman et Heck (1), peut se formuler de la façon suivante :


RSO²O-alcoyle + R'MgX → R'-alcoyle + RSO²OMgX ... (I)


RSO²OMgX + RSO²O-alcoyle → alcoyle X + (RSO²O)²Mg ... (II)

L'arylation correspondante n'a pas lieu apparemment lorsqu'on emploie les éthers aryliques des acides sulfoniques ; il se forme, au contraire, des sulfones et des phénols conformément à la réaction suivante :


RSO²O-aryle + R'MgX → RSO²R' + aryle OMgX ... (III)

Ce type de réaction (III) dans lequel le groupement OR de l'éther se combine avec le groupement MgX de l'halogénure organomagnésien est celui que l'on observe généralement avec tous les éthers autres que les sulfonates d'alcoyle. Jusqu'à il y a peu de temps, il semblait que seules les réactions (I) et (II) avaient lieu avec les éthers d'alcoyle des acides *aryl*sulfoniques, et que la réaction (III) ne se produisait pas avec de tels éthers. Cependant, Gilman et Heck (1), dans une réaction entre le *p*-toluène-sulfonate de butyle *n* et le bromure de phénylmagnésium, ont obtenu du *n*-butylbenzène avec un rendement de 64 0/0 (conformément à la réaction (I), et de la phényl *p*-tolylsulfone avec un rendement de 2,1 0/0 (conformément à la réaction (III). Dans le présent mémoire, nous avons montré qu'avec l'éthanesulfonate de méthyle, $C^2H^5SO^2OCH^3$, le rendement en toluène (par la réaction (I), est d'environ 21 0/0 et celui en éthyl phénylsulfone (par la réaction (III), est d'environ 14 0/0 (2).

(1) Gilman et Heck, *J. Am. Chem. Soc.* t. **50**, p. 2223 ; 1928. Le plus récent travail sur ce sujet est celui de Gilman et Robinson (Rec. Trav. Chim., t. **48**, p. 328, 1929). Avec ces références, on peut retrouver pratiquement tous les nombreux travaux qui ont été faits sur ce sujet.

(2) Ferns et Lapworth, *J. Chem. Soc.* t. **101**, p. 273 ; 1912, ont obtenu de l'éthylbenzène avec un rendement de 9 0/0 à partir de l'éthanesulfonate de méthyle et une certaine quantité d'éthylphénylsulfone dont ils n'ont pas indiqué le rendement. Cependant précédemment Strecker, *Ber.* t. **43**, p. 1131 ; 1910, avait signalé la formation d'une sulfone à partir du même éther, mais pas d'un produit d'alcoylation.

Par conséquent, la différence entre les éthers alcoyliques des acides alcoylsulfoniques et ceux des acides arylsulfoniques est essentiellement une différence de degré et non une différence d'espèce, les éthers alcoyliques des acides *aryl*sulfoniques donnent moins de sulfone que les éthers correspondants des acides alcoylsulfoniques. Apparemment tous les éthers aryliques de tous les acides sulfoniques donnent des sulfones et des phénols (réaction (III), car nous avons montré que l'éthanesulfonate de phényle $C^2H^5SO^2OC^6H^5$ donne un rendement de 74 0/0 en éthylphénylsulfone et un rendement de 85 0/0 en phénol (3).

Dans la réaction entre les halogénures organomagnésiens et un grand nombre d'éthers des acides sulfurés, Gilman, Robinson et Beaber (4) ont porté leur attention sur la réaction extraordinaire qui se produit entre le benzènesulfénate de méthyle $C^6H^5S\ (OCH^3)$, et le bromure de phénylmagnésium. Ils ont obtenu le sulfure de diphényle comme on pouvait s'y attendre d'après la réaction (III); mais ils ont isolé aussi une petite quantité de diphénylsulfoxyde $(C^6H^5)^2S{=}O$, qui indique qu'il y a eu une action alcoylante. Cependant, ils n'ont pas obtenu de toluène, et si il y avait eu une action alcoylante, il aurait dû se former du toluène. A ce moment, il ne fut donné aucune explication pour la formation insolite de diphénylsulfoxyde, et on annonça un essai en plus grand de cette réaction de façon à ce que le toluène puisse être isolé définitivement s'il s'en formait au cours de la réaction. Depuis, cette réaction a été étudiée de nouveau; nous avons confirmé les premiers résultats et trouvé l'explication de la formation du diphénylsulfoxyde. Le diphénylsulfoxyde est dû à la présence d'un peu de benzènesulfinate de méthyle, $C^6H^5SO(OCH^3)$ comme impureté de notre benzènesulfénate de méthyle $C^6H^5S(OCH^3)$. L'explication de la présence de cette impureté dans le benzènesulfénate de méthyle peut être trouvée dans les splendides travaux de Lecher et de ses collaborateurs (5) sur les éthers sulféniques et les composés de la même famille. Le benzènesulfénate de méthyle et le bromure de phénylmagnésium réagissent suivant la réaction (III) pour donner, avec de l'alcool méthylique, du sulfure de diphényle avec un rendement de 63 0/0. Le benzènesulfinate de méthyle subit une réaction analogue en donnant du diphénylsulfoxyde et de l'alcool méthylique.

L'alcoylation des halogénures organomagnésiens, formulée par les réactions (I) et (II) semble dépendre du « peu de solidité de l'attachement » des groupements alcoyles à l'oxygène dans les éthers sulfoniques. Il n'existe actuellement aucune loi générale permettant de prédire avec certitude la labilité de tels radicaux liés à l'oxygène dans les éthers-sels. Cependant, les nombreux travaux de Claisen, v. Braun, v. Auwers et d'autres sur la stabilité relative de la liaison

(3) Il est possible que le groupement arylé dans les éthers aryliques des acides sulfoniques soient si altérés par les substituants qu'il prenne quelques propriétés du groupement alcoyle et puisse subir ainsi quelques réactions suivant les réactions (I) et (II).

(4) Gilman, Robinson, et Beaber *J. Am. Chem. Soc.* t. 48, p. 2715; 1936.

(5) Lecher, *D. ch. G.*, 1925, t. 58, p. 409.

des radicaux aux éléments comme l'oxygène et l'azote indiquent clairement que les radicaux comme les radicaux allyle, benzyle, benzhydryle, triphénylméthyle, cinnamyle, etc, (en général, les radicaux non saturés en α, β) ont une labilité ou un peu de solidité d'attachement qui suffit pour les classer à part des radicaux saturés. En prenant ceci comme base, on pouvait prévoir que les éthers allyliques, par exemple, même de quelques acides *carboxyliques* présenteraient, à divers degrés, une action alcoylante suivant la réaction (I). Ceci a été vérifié par les expériences décrites dans ce mémoire ainsi que par des travaux de M. L. L. Heck qui sont encore en cours. Il reste à déterminer, cependant, si une telle alcoylation est due (soit en partie, soit en totalité) à une scission préliminaire produite par l'halogénure de magnésium (6).

Il est clair que toute explication complète de l'action alcoylante des éthers sur le réactif de Grignard doit tenir compte non seulement du groupement alcoylé, mais aussi du groupement acylé auquel le groupement alcoylé est généralement lié par l'oxygène (7). Comme il a été établi précédemment, les éthers alcoylés des acides sulfoniques paraissent se comporter d'une façon tout à fait différente des éthers alcoylés d'une variété peu fréquente d'acides. La raison ou les raisons de cette différence ne sont pas claires. Il est possible qu'une partie de cette différence soit due aux constantes de dissociation relativement élevées des acides sulfoniques. Si ceci était une explication correcte d'une partie des différences observées, on pourrait espérer obtenir une alcoylation avec les éthers alcoylés de quelques acides carboxyliques ayant des constantes de dissociation relativement élevées. En vue de vérifier cette explication possible, nous avons fait une étude de la réaction des éthers alcoylés de divers acides carboxyliques de ce type. Actuellement, nous n'avons pas réussi à isoler aucun produit d'alcoylation de la réaction entre de tels éthers et le bromure de phénylmagnésium.

Partie expérimentale.

En général, comme réactif de Grignard, nous avons employé le bromure de phénylmagnésium. Nous nous sommes servis de cet halogénure organomagnésien particulier parce qu'il donne de bons rendements dans les réactions d'alcoylation avec les sulfonates alcoylés; parce qu'il a été employé avec tous les autres éthers, et par conséquent forme une base commode de comparaison avec les autres réactions et enfin parce qu'il y a peu de réactions secondaires avec ce composé (8). Fréquemment, on a pris des parties aliquotes

(6) Stadnikoff, *Ber.* t. 57, p. 1; 1924, a fait une étude intéressante sur l'action des halogénures d'alcoylmagnésium sur divers éthers carboxyliques.

(7) Gilman, Robinson et Beaber (voir ref. 4) ont étudié la réaction avec les éthers alcoylés des acides dithioniques, RCS (S alcoyle), et des thioacides RCO (S alcoyle).

(8) Une réaction secondaire généralement observée avec les halogénures d'alcoylmagnésium et les éthers est l'action réductrice de tels

du réactif de Grignard de solutions étalons servant de stock. La réaction colorée de Gilman et Schulze (9) a été employée pour déterminer la quantité de réactif de Grignard approximativement nécessaire pour une réaction donnée. Dans les réactions avec les éthers-sels des acides carboxyliques, l'étude s'est bornée à la recherche de produits d'alcoylation. Chaque fois que cela était possible, les produits ont été caractérisés par un dérivé approprié ; et, en particulier avec les solides, des déterminations du point de fusion de mélanges avec d'authentiques spécimens ont été faites.

Éthanesulfonate de méthyle $C^2H^5SO^2OCH^3$. — A partir de 24 gr. (0mol. 2) d'éthanesulfonate de méthyle et 0mol. 2 de bromure de phénylmagnésium (après avoir fait bouillir à reflux pendant une demi-heure, puis hydrolysé avec de l'acide chlorhydrique dilué et travaillé de la façon habituelle), on a obtenu 21 0/0 de toluène (identifié en préparant le dinitro-2-4-toluène) et 14 0/0 d'éthylphénylsulfone (identifiée en déterminant le point de fusion du mélange avec un spécimen authentique).

Éthane sulfonate de phényle $C^2H^5SO^2OC^6H^5$. — A partir de 25gr.5 (0mol. 137) d'éthanesulfonate de phényle et 0mol. 2 de bromure de phénylmagnésium que l'on fait bouillir à reflux pendant 2 heures, on a obtenu 74 0/0 d'éthylphénylsulfone, 85 0/0 de phénol et 1gr. 2 de diphényle (10).

Benzène sulfénate de méthyle $C^6H^5S(OCH^3)$. — Une réaction vigoureuse, accompagnée de la séparation d'un solide, a lieu lorsque l'on fait réagir 10 gr. (0mol. 073) de benzènesulfénate de méthyle dans l'éther avec 0mol, 2 de bromure de phénylmagnésium. Le liquide en réaction contenant un liquide orangé surnageant est bouilli à reflux avec agitation pendant 3 heures, puis hydrolysé par l'acide chlorhydrique glacé et travaillé de la façon habituelle. Le rendement en sulfure de diphényle est de 8 gr, 6 ou 63 0/0 et le sulfure a été caractérisé par son oxydation par l'eau oxygénée (11) en diphénylsulfone qui, elle, a été identifiée par la détermination du point de fusion de son mélange avec un échantillon authentique de diphénylsulfone. De la couche aqueuse du mélange hydrolysé, on a isolé de l'alcool méthylique qui a été identifié par le dinitro-3-5-benzoate. On a obtenu une très petite quantité de diphénylsulfoxyde, et ceci

réactifs de GRIGNARD de laquelle il résulte que les sulfones, par exemple, peuvent être réduites en sulfoxydes et en sultides.

(9) GILMAN et SCHULZE, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 47, p. 2002 ; 1925. *Bull. Soc. Chim.*, t. 41, p. 1479 ; 1927 ; et GILMAN et HECK, *Rec. trav. chim.*, t. 48 ; p. 193 ; 1929.

(10) Cette quantité de diphényle est approximativement la quantité présente dans le bromure de phénylmagnésium. Une préparation ordinaire de bromure de phénylmagnésium contient environ 4-5 0/0 de diphényle. Cependant, J. Mc GLUMPHY a montré que la quantité de diphényle augmente d'une façon notable en présence d'oxygène humide de sorte que les solutions de réserve qui ne sont pas maniées soigneusement peuvent contenir jusqu'à 20 0/0 de diphényle si on n'observe pas certaines précautions pour exclure l'air humide.

(11) Voir GILMAN et BEABER, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 47, p. 1449 ; 1925 pour l'oxydation des sulfures en sulfones par l'eau oxygénée à 30 0/0.

est du sans aucun doute à la contamination de l'éther sulfénique par l'éther sulfinique. On n'a pas obtenu de toluène.

Benzène sulfinate de méthyle $C^6H^5SO(OCH^3)$. — A partir de 20 gr. (0mol.13) de benzénesulfinate de méthyle et 0mol.2 de bromure de phénylmagnésium, on a obtenu 17 gr, ou un rendement de 65 0/0 de diphénylsulfoxyde, un peu d'alcool méthylique (identifié par le dinitro-3-5-benzoate), mais ni toluène ni sulfure de diphényle.

Nitroacétate d'éthyle $CH^2(NO^2)CO^2C^2H^5$. — On n'a pas isolé d'éthylbenzène de la réaction de 0mol. 2 de nitroacétate d'éthyle avec le bromure de phénylmagnésium.

Trinitrobenzoate d'éthyle 2-4-6-$C^6H^2(NO^2)^3CO^2C^2H^5$. — Il se produit une réaction vigoureuse entre 0mol. 14 de trinitrobenzoate d'éthyle et 1mol. 5 de bromure de phénylmagnésium. On n'a pas isolé d'éthylbenzène, et on a obtenu 14gr. ou 35 0/0 de phénol et 17gr. ou 7,25 0/0 de diphényle (calculé en prenant pour base le bromobenzène). Pour une explication de ces produits, voir un travail de Gilman et Mc Cracken (12) sur la réaction entre les composés nitrés et le réactif de Grignard.

Triphénylacétate d'éthyle $(C^6H^5)^3CCO^2C^2H^5$. — On n'observe pas de réaction lorsqu'on ajoute 30 gr. (0mol. 1) de triphénylacétate d'éthyle dans l'éther au bromure de phénylmagnésium. En conséquence, la plus grande partie de l'éther a été remplacée par du benzène et on a fait bouillir le mélange éther-benzène pendant 30 heures à reflux. Avant l'hydrolyse, il n'y a pas de réaction colorée positive(9). La plus grande partie de l'éther est récupérée, et il n'y a aucune preuve de la formation d'éthylbenzène.

Tribromoacétate d'éthyle $CBr^3CO^2C^2H^5$. — A partir de 32gr. 5 de tribromoacétate d'éthyle et 0mol, 1 de bromure de phénylmagnésium, on a obtenu 3 gr. 5 de diphényle et 25 gr. 5 de bromobenzène qui a été identifié par une détermination du point de fusion du mélange d'un échantillon pur de *p*.-nitrobromobenzène et du *p*.-nitrobro benzène préparé avec le bromobenzène obtenu (13).

Acétylène-dicarboxylate d'éthyle $C^2H^5OOC.C{\equiv}C.COOC^2H^5$. — A partir de 34 gr. (0mol, 2) d'acétylène-dicarboxylate d'éthyle et 0mol. 5 de bromure de phénylmagnésium, on a obtenu 8gr. ou 14 0/0 de diphényle et une huile non entraînable à la vapeur, impossible à traiter.

Benzoate d'allyle $C^6H^5CO^2C^3H^5$. — A partir de 48 gr. (0mol,3) de benzoate d'allyle et de 0mol. 7 de bromure de phénylmagnésium,

(12) Gilman et Mc Cracken, *J. Am. Chem. Soc.*, t. **51**, p. 821; 1929.

(13) Dans des travaux du même ordre sur les composés polyhalogénés, on a obtenu du chlorobenzène en faisant réagir le trichloroacétate d'éthyle et le bromure de phénylmagnésium. De même une étude complète des composés qui gêne la méthode de Zerewitinoff pour la recherche quantitative de l'hydrogène actif montre que le tribromoacétate d'éthyle et le trichloroacétate d'éthyle donnent un dégagement gazeux, probablement de bromure de méthyle et de chlorure de méthyle, respectivement, lorsqu'on les traite par l'iodure de méthylmagnésium.

on a obtenu 15gr. d'allylbenzène et 67gr. ou un rendement de 86 0/0 de triphénylcarbinol (14).

A partir de 48gr. ($0^{mol}.3$) de benzoate d'allyle et de $0^{mol},7$ de bromure de *p*-tolylmagnésium, on a obtenu 1gr.5 de *p* allyltoluène et du phényl di-*p*-tolyl-carbinol avec un bon rendement.

Benzoate de benzyle $C^6H^5CO^2CH^2C^6H^5$. — A partir de 63gr.6 ($0^{mol}.3$) de benzoate de benzyle et $0^{mol}.7$ de chlorure de benzylmagnésium, on a obtenu 27gr.2 ou 86 0/0 d'alcool benzylique, 60gr. ou 69,7 0/0 de dibenzylphényl carbinol et 3gr.5 ou 6,6 0/0 de dibenzyle impur. Cette quantité de dibenzyle ne représente qu'un léger excès sur la quantité de ce corps qui se forme normalement dans la préparation du chlorure de benzylmagnésium, d'autant plus que Gilman et Kirby (15) ont trouvé environ 4-5 0/0 de dibenzyle dans leurs solutions de chlorure de benzylmagnésium.

Résumé.

En connection avec la labilité relative du groupement alcoyle fixé à l'oxygène dans les éthers-sels, une étude a été faite de la réaction entre un mélange de ces éthers et d'halogénures organomagnésiens.

(Ames, Iowa, U. S. A.)

N° 77. — Une étude de la concentration optimale du composé RX pour l'amorçage de quelques réactions de Grignard; par Henry GILMAN et R. J. VANDERWAL.

(25.2.1929.)

Introduction.

Dans la préparation des réactifs de Grignard, il est généralement nécessaire d'amorcer la réaction avec une petite quantité de composé RX, puis on ajoute ensuite le reste de l'halogénure lentement au magnésium et à l'éther (1). Gilman, Peterson et Schulze (2) ont fait une étude comparée de divers catalyseurs permettant d'amorcer la préparation des composés RMgX. Dans ce travail, ils ont mesuré les réactivités relatives des catalyseurs en déterminant le temps nécessaire pour obtenir une réaction colorée positive (3) en employant les concentrations *minima* du composé RX.

A notre connaissance, il n'a été fait aucune recherche sur la concentration la plus efficace du composé RX permettant d'amorcer

(14) La présence de ces produits dans la réaction entre les éthers carboxyliques et les composés RMgX a été confirmée ultérieurement par d'autres travaux de L. L. Heck.

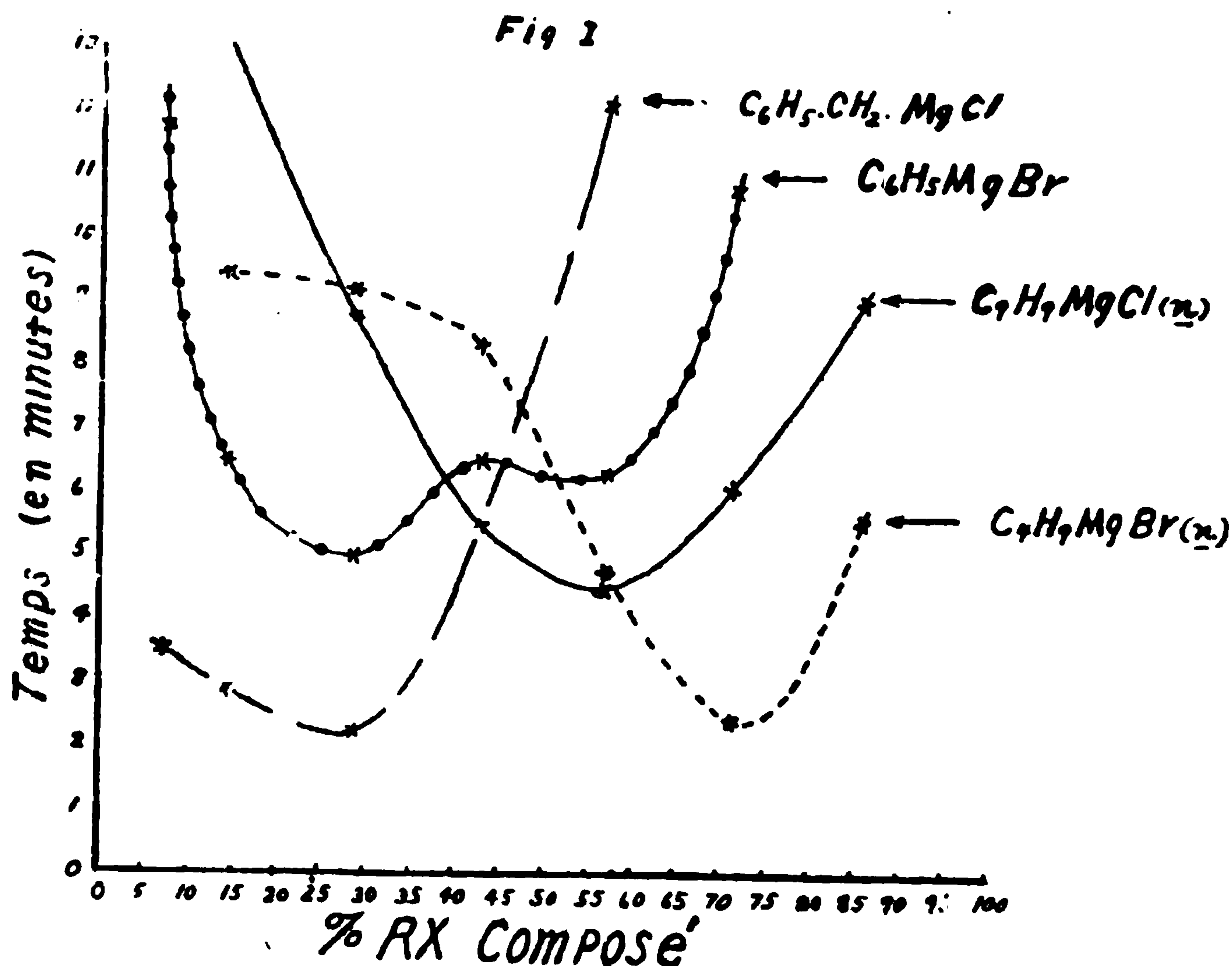
(15) Gilman et Kirby, *J. Am. Chem. Soc.*, t. **51**, p. 1511; 1929.

(1) Gilman, Zoeller et Dickey, *J. Am. Chem. Soc.* t. **51**, p. 1516 (1929). Ces mémoires contiennent des références renvoyant à des travaux antérieurs.

(2) Gilman, Peterson et Schulze, *Rec. trav. Chim.* t. **47**, p. 19 (1928). Voir aussi, Gilman et Heck *Bull. Soc. Chim.* t. **45**; (1929).

les réactions de Grignard. La méthode actuelle de préparation des halogénures organomagnésiens est en grande partie empirique, au moins en ce concerne la concentration du composé RX. Par conséquent, il semblait utile d'avoir des renseignements plus exacts sur ce sujet, à la fois pour les composés dont la réaction s'amorce relativement facilement et pour ceux dont la réaction est difficile à amorcer.

Un travail, dont les résultats sont donnés ici, a été fait sur la



concentration optimale du composé RX permettant d'amorcer la réaction de quelques composés RMgX typiques. La méthode employée est le procédé semi-quantitatif dont se sont servis dans leurs travaux Gilman et Vanderwal (4). Il consiste essentiellement à noter le temps nécessaire ponr obtenir la réaction colorée positive décrite par Gilman, Schulze et Heck (3). Les résultats sont représentés graphiquement dans la figure I. Les courbes, en général, sont tout à fait régulières. Cependant, les concentrations optimales obtenues dans les conditions où nous opérions pour les 4 composés RMgX étudiés ne sont pas suffisamment proches l'une de l'autre pour permettre des généralisations précises. Les résultats montrent qu'une concentration *trop élevée* est nuisible. Ainsi, par exemple

(3) Gilman et Schulze *J. Am. Chem. Soc.* t. **47**, p. 2002, (1925); *Bull. Soc. Chim.*, t. **41**, p. 1279, (1927) et Gilman et Heck, *Rec. trav. Chim.*, t. **48**, p. 193 (1929).

(4) Gilman et Vanderwal, *Rec. trav. Chim.*, t. **48**, p. 160; 1929; *Bull. Soc. Chim.* t. **45**, p. 135 (1929).

avec le chlorure de benzyle, lorsqu'on a une concentration de 70 0/0 de cet halogénure dans l'éther, le mélange n'a aucune tendance à réagir même au bout de plusieurs mois. Les résultats avec des concentrations de 93 0/0 et 97 0/0 de bromure de butyle *n* ne sont pas constants, le temps de la réaction variant d'un peu moins d'une heure à plus de 36 heures. On a observé un temps de réaction encore plus long avec des solutions contenant 93 0/0 et 97 0/0 de chlorure de butyle *n* même avec de l'iode comme catalyseur. Il est clair qu'une concentration trop faible est de même inefficace.

La concentration optimale pour le bromobenzène et le chlorure de benzyle est d'environ 25-30 0/0; et celles pour le bromure de butyle *n* et chlorure de butyle *n* sont respectivement d'environ 55 0/0 et 70 0/0. Des généralisations basés sur un aussi petit nombre de résultats de cette sorte seraient imprudentes. Toutefois, si des généralisations peuvent être faites, il semble qu'une concentration de 30 à 40 0/0 conviendrait pour la plupart des composés RMgX, d'autant que les halogénures d'aryle réagissent en général plus difficilement que les halogénures d'alcoyle (5).

Il faut bien se rappeler pour appliquer ce résultat que l'on doit toujours avoir un excès de tournure de magnésium et que le solvant employé est l'éther. Nous supposons, mais nous n'avons aucune preuve de cette hypothèse, que la même concentration optimale pourrait servir lorsque l'on emploie un catalyseur. Il est intéressant de remarquer que par un pur hasard, une solution à 25 0/0 de chlorobenzène a été employée antérieurement pour la préparation du chlorure de phénylmagnésium (6). Quelquefois, il est impossible d'obtenir une concentration de 30-40 0/0 de l'halogénure dans l'éther. Dans de tels cas, comme dans nos recherches avec l'hexabromobenzène, il est nécessaire d'employer un mélange de solvants tel qu'un mélange d'éther et de benzène bien que ce dernier ait une action catalytique négative (7). L'amorçage peut être fait, soit dans le ballon où se fait la réaction, soit avec une partie du mélange dans un tube à essai (le contenu duquel est alors employé comme catalyseur pour la partie principale de la préparation).

Partie expérimentale.

Les expériences ont été faites dans des tubes à essais avec 0 gr. 5 de tournure de magnésium et un volume total d'éther et de composé RX égal à 7 cc. Les concentrations données dans ce mémoire se rapportent au volume de RX dans le volume total de RX et d'éther. Les échantillons sont prélevés avec une pipette à un intervalle de une miuute et soumis à la réaction colorée décrite précédemment (3).

Aucun catalyseur n'a été employé dans les expériences avec le bromure de butyle *n*. Dans toutes les autres expériences, 5 gouttes

(5) GILMAN et VANDERWAL, *Bull. Soc. Chim.*, t. **45**, (1929).

(6) Voir Ref. 2 de ce mémoire. Il est possible de préparer C^6H^5MgCl aveo un rendement de 90 0/0.

(7) GILMAN et Mme CROCKER, *Rec. Trav. chim.*, t. **46**, p. 463 (1927). Voir aussi GILMAN et VANDERWAL, *Rec. Trav. chim.*, t. **48**, p. 60 (1929).

d'une solution à 25 0/0 d'iode dans l'éther ont été ajoutées comme catalyseur afin que la réaction commence au bout d'un temps raisonnable. Chaque point des différentes courbes représente la moyenne de 2 à 5 expériences indépendantes. Chaque série d'expériences a été faite en un seul jour afin de réduire au minimum les variations qui pourraient résulter d'une contamination atmosphérique. On n'a employé l'agitation, quoiqu'on ait observé qu'une agitation occasionnelle semblait réduire le temps de la réaction, pourvu toutefois que l'agitation n'ait pas été faite au début d'une expérience donnée (2).

Résumé.

Une étude a été faite, et quelques conclusions générales en ont été déduites, sur la concentration optimale du composé RX nécessaire pour amorcer la réaction de quelques réactifs de Grignard.

(Ames, Iowa, U. S. A.)

N° 78. — Préparation du paratolylacétylène; par Antoine WILLEMART.

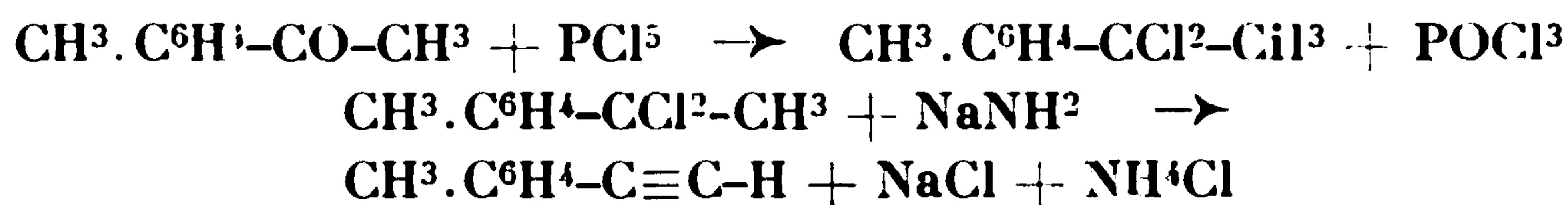
(26.4.1929.)

Kunckel et Gotsch (1) out obtenu le paratolylacétylène par l'action du sodium métallique sur le paratolyl-α.β-dichloro-éthylène en solution dans l'éther anhydre.

Gatterman (2) l'a préparé à partir du paraméthylcinnamate d'éthyle. Sa méthode est identique à celle qui fournit la phénylacétylène à partir de l'acide cinnamique.

Possédant la méthyl-tolyl-cétone, nous nous sommes adressés à la méthode générale de préparation des carbures acétyléniques qui consiste à partir des dérivés dihalogénés cétoniques et à leur enlever deux molécules d'hydracides, soit au moyen de la potasse alcoolique, soit au moyen de l'amidure de sodium suivant la méthode de Bourguel (3) et de Meunier et Desparmet (4).

La suite des réactions est, tout au moins en théorie :



$$CH^3.C^6H^4\text{-}CO\text{-}CH^3 + PCl^5 \rightarrow CH^3.C^6H^4\text{-}CCl^2\text{-}CH^3 + POCl^3$$

$$CH^3.C^6H^4\text{-}CCl^2\text{-}CH^3 + NaNH^2 \rightarrow$$

$$CH^3.C^6H^4\text{-}C\equiv C\text{-}H + NaCl + NH^4Cl$$

En pratique, l'action du pentachlorure de phosphore sur les cétones n'est pas aussi simple (5). Dans le cas de l'acétophénone, Dufraisse et Viel (6) ont démontré que ce composé dihalogéné ne

(1) *D. ch. G.*, 1900, t. **33**, p. 256.
(2) *Annalen*, 1908, t. **347**, p. 359.
(3) *Ann. chim. et phys.* (10), 1925, t. **3**, p. 216.
(4) *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. **35**, p. 442.
(5) Voir à ce sujet BOURGUEL, *C. R.*, 1923, t. **177**, p. 823; *C. R.*, 1924, t. **178**, p. 1557; *Bull. Soc. chim.* (4), 1924; t. **35**, p. 1629.
(6) *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. **32**, p. 875.

se forme pas. Dans le cas de la méthyltolylcétone, Auwers et Kiel (7) ont montré que l'on obtenait un composé monohalogéné éthylénique répondant à la formule $CH^3.C^6H^4.CCl{=}CH^2$ et se trouvant dans la première portion des produits obtenus par distillation.

C'est sur le composé monohalogéné éthylénique $CH^3.C^6H^4.CCl{=}CH^2$ que nous avons fait réagir l'amidure de sodium en employant par molécule de composé halogéné deux molécules d'amidure de sodium plus un excès de 20 0/0. L'amidure que nous avons employé était un produit finement pulvérisé sous l'huile de vaseline dans un broyeur à boulets. Par kilogramme d'amidure, on met un kilogramme d'huile de vaseline de telle sorte que, pour nos préparations, il suffisait de peser une quantité double du poids d'amidure dont on avait besoin (après avoir rendu homogène la suspension d'amidure dans l'huile).

Voici, à titre d'exemple, une de nos préparations :

Sur 87 gr. de pentachlorure de phosphore coutenu dans un ballon de 750 cc., 56 gr. de méthyltolylcétone sont ajoutés goutte à goutte. Une vive réaction se produit. la masse s'échauffe, devient liquide pendant que se dégagent d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique. La majeure partie d'oxychlorure de phosphore formé est chassée dans le vide. En distillant sous pression réduite, on recueille tout ce qui passe entre 50-150° sous 15 mm., soit 48 gr. Une rectification donne 37 gr. de produit passant entre 86-96° sous 12 mm. Après l'avoir mélangé avec 21 gr. d'amidure de sodium à la température ordinaire, on porte le tout dans un bain d'huile à 150° pendant 1/4 d'heure. Un violent dégagement d'ammoniaque se manifeste et la boue jaunâtre restant dans le ballon est traitée par la glace, l'eau, 30 cc. d'acide chlorhydrique et finalement entraînée à la vapeur d'eau. L'acétylénique entraîné est enlevé à l'éther, puis distillé. Sous 11-12 mm. passe entre 53-56° une huile incolore qui est du paratolylacétylène presque pur. On peut le purifier par des rectifications combinées avec des essorages des cristaux pris en masse à la température du laboratoire. Rendement 30 0/0.

Le paratolylacétylène est un corps cristallisé incolore qui fond à 23°.

N° 79. — Sur quelques homologues du diphényle ; par M. E. BŒDTKER.

(26.3.1929.)

M. Léonce Bert (1) a obtenu le *p-p*$_1$-diisopropyldiphényle 4-$(CH^3)^2CH{\cdot}C^6H^4.C^6H^4CH(CH^3)^2$-4, en passant par le magnésien du *p*-bromocumène. Ce carbure a cependant été préparé par E. Schreiner † (2) sur notre proposition, il y a déjà longtemps. Il en est de même en

(7) *D. ch. G.*, 1903, t. 36, p. 1876.
(1) *C. R.*, 1923, t. 177, p. 452.
(2) *Journ. pr. Ch.*, 1910, t. 81, p. 423.

ce qui concerne le $p.p_1$-dibutylbenzène tertiaire, 4-$(CH^3)^3C \cdot C^6H^4C^6H^4 \cdot C(CH^3)^3$-4, obtenu récemment par M. Tchitschibabine et ses collaborateurs (3) en passant par le magnésien du p-butylbromobenzène tertiaire.

Cependant, les points de fusion qu'indiquent ces auteurs pour les deux carbures diffèrent tellement des nôtres, qu'il en faut conclure qu'il s'agit d'un cas d'isomérie, d'ailleurs difficile à expliquer. Or, M. Bert assigne à son carbure le p. de f. 65°-66°, Schreiner, 49°; M. Tchitschibabine au sien, 128°-129°, Schreiner 122°.

Nous avons retrouvé un petit flacon, contenant quelques restes du $p.p_1$-diisopropyldiphényle de notre regretté élève. Le point de fusion en était 49°. Seulement, sur le fond du flacon, nous avons pu distinguer des cristaux, d'aspect un peu différent. Nous les avons triés et recristallisés dans l'alcool. Ils fondent alors à 65°-66°, p. de f. indiqué par M. Bert.

Sous ces circonstances nous avons jugé utile de répéter l'expérience de Schreiner, et nous avons chargé B. Wiger † (4) de cette tâche.

Le cumène p-iodé, 1-4 $C^6H^4 < ^{CH(CH^3)^2}_{I}$, (5) était préparé par l'action de l'iode et de l'acide iodique en solution d'acide acétique sur le cumène selon le procédé de Klages et Storp (6). Partant de 70 gr. de cumène on obtient 100 gr. de cumène p-iodé, p, d'éb. 236° à 238°. C'est bien le composé para, puisque 2 gr. dissous dans l'acide acétique et oxydés par 10 gr. d'acide chromique fournissent de l'acide p-iodobenzoïque, p. de f. 260° à peu près, sans traces d'isomères.

Le cumène p-iodé est traité avec la poudre de cuivre selon le procédé de M. Ullmann (7) et le carbure formé est extrait par l'éther. L'éther distillé, ce qui reste est fractionné dans une cornue. Ce qui passe au-dessus de 300° se prend en masse. On fait cristalliser dans l'alcool méthylique qui abandonne des feuilles, p. de f. 49°. De l'isomère, p. de f. 65°-66°, on n'a pas pu découvrir des traces.

Nous avons fait répéter cette même expérience par M. R. Kerlor. Cette fois on n'a obtenu que le produit de p. de f. 65°-66°.

Puisque nous avions obtenu les deux carbures par le même procédé, il nous a paru inutile de répéter l'expérience de M. Bert.

Quant à l'explication de cette isomérie, nous pensons que les expériences de M. Weiler (8) y apporteront peut-être quelque lumière.

(3) *Bull. Soc. chim.*, 1928, t. 43, p. 241.

(4) C'est aussi notre regretté préparateur, B. Wiger, qui nous a assisté dans la plupart des expériences qui vont suivre.

(5) La désignation usuelle en serait p-iodocumène. Seulement, on entend par là à juste titre aussi le composé p-$C^6H^4 < ^{CH(CH^3)^2}_{IO^2}$, préparé par Schreiner, *Journ. pr. Ch.*, 1910, t. 81, p. 563.

(6) *Journ. pr. Ch.*, 1902, t. 65, p. 586.

(7) *Ann. Chem.*, t. 332, p. 38. La poudre de cuivre, obtenue par précipitation, ne réagit que difficilement. Il faut se servir de la poudre du commerce que l'on emploie pour les fausses dorures. On prend soin de la dégraisser par lavage à l'éther avant de s'en servir.

(8) *D. Ch. G.*, 1896, t. 29, p. 115 : 1899, t. 32, p. 1056.

Or, suivant cet auteur, la réaction de Wurtz-Fittig ne se passe pas aussi simplement qu'on l'admet généralement. C'est ainsi que, faisant réagir le sodium sur le *p*-bromo-toluène, M. Weiler a démontré que, à côté du produit principal, le *p.p*-diméthyldiphényle, il se forme aussi le *p*-tolylphénylméthane, 1-4.$CH^3 \cdot C^6H^4 \cdot CH^2 . C^6H^5$, son isomère. Dans le cas qui nous occupe, un carbure de la formule



p-$(CH^3)^2CHC^6H^4$-$C(CH^3)(C^6H^5)(CH^3)$ aurait donc pu prendre naissance.

Il reste à démontrer lequel des deux carbures correspond à cette formule, ou bien à une autre. Nous laissons la question ouverte.

Le *p.p*-dibutyldiphényle tertiaire a été préparé par Schreiner de la même façon que son homologue inférieur. Nous avons fait répéter l'expérience par M. Kerlor qui est arrivé au même carbure, p. de f. 122°. Puis M. Kerlor a répété l'expérience de M. Tchitschibabine, avec cette différence toutefois, qu'il est parti du butylbenzène tertiaire *p*-iodé au lieu du *p*-bromé. Le résultat était pourtant le même que dans l'expérience précédente, savoir le carbure de p. de f. 122° au lieu de celui de M. Tchitschibabine, p. de f. 128°-129°. Bien que nous n'ayons pas réussi a reproduire ce dernier carbure, nous estimons qu'il s'agit aussi cette fois de deux isomères, dont les constitutions restent à déterminer.

Butylbenzène normal, $CH^3(CH^2)^2CH^2$-C^6H^5. Nous avons d'abord préparé le bromure de butyle normal en saturant l'alcool correspondant avec le gaz bromhydrique (9) et en chauffant ensuite en tube scellé pendant 6 heures vers 150°. Partant de 120 gr. d'alcool, nous avons obtenu 190 gr. de bromure, p. d'éb. 102°-103° sous 760 mm. Ces 190 gr. de bromure de butyle normal sont mélangés avec 220 gr. de bromure de phényle et 200 cm³ d'éther absolu, et ce mélange est ajouté peu à peu, par un entonnoir à robinet, à 67 gr. de fil de sodium, contenus dans un grand ballon avec 200 cm³ d'éther. Le ballon est ajusté à un réfrigérant ascendant Vigreux. On procède de la façon connue et obtient un rendement en carbure de 71 0/0 de la réaction complète. Le butylbenzène normal bout à 180° sous 760 mm. Sa densité est, $d_4^{19} = 0{,}8679$; son indice de réfraction, $n_D^{17,5} = 1{,}4942$, d'où la réfraction moléculaire : $R_m = 44{,}9$. On calcule pour $C^{10}H^{14}$: $R_m = 44{,}8$.

100 gr. de ce butylbenzène sont maintenant soumis à l'action de l'iode et de l'acide iodique selon la méthode de Klages et Storp,

9) Nous nous sommes étonnés de la peine que se donnent les chimistes depuis quelque temps pour se procurer ce gaz, pourtant si facile à préparer selon le procédé indiqué par Regnault dans son traité classique de chimie : 1 partie de phosphore rouge avec 2 parties d'eau sont additionnées goutte à goutte de 10 parties de brome. La réaction, une fois commencée se poursuit d'une façon régulière. Les vapeurs de brome entraînées sont réduites dans une tourelle de verre, contenant de la pierre ponce mouillée et du phosphore rouge. Le gaz est séché dans une autre tourelle, remplie de pierre ponce et le pentoxyde de phosphore

déjà mentionnée. On obtient 152 gr. de *butylbenzène normal* p. *iodé*, p. $C^6H^4<^{C^4H^9}_{I}$, p. d'éb. 144° sous 20 mm.

Analyse. — Matière : 0gr,2569; AgI, 0gr,2320. — Trouvé I 0/0 : 48,82. — Calculé pour $C^{10}H^{13}I$, I 0/0, 48,81.

Oxydé par l'acide chromique en solution d'acide acétique, ce composé iodé fournit de l'acide *p*-iodobenzoïque sans trace d'acides isomères.

La densité en est, $d_4^{20} = 1.4616$; son indice de réfraction, $n_D^{20} = 1.5693$; d'où la réfraction moléculaire : $R_m = 58,3$; calculé pour $C^{10}H^{13}I$: $R_m = 57,6$.

p.p-Dibutyldiphényle normal, $4.CH^3(CH^2)^3C^6H^4.C^6H^4(CH^2)^3CH^4.4$.

52 gr. de butylbenzène *p*-iodé sont chauffés jusqu'à l'ébullition dans un ballon à long col, forme poire, en verre d'Iéna. On y ajoute par petites portions, en maintenant la température, 55 gr. de poudre de cuivre. L'opération est finie au bout d'une heure. La masse est alors devenue presque solide. On laisse refroidir et épuise par l'éther à plusieurs reprises. L'éther distillé, l'huile qui reste est distillée dans une petite cornue sur feu nu. Ce qui passe au-dessous de 300° est mis de côté pour servir à une nouvelle préparation. Arrivé à la dite température on enlève le thermomètre et continue la distillation jusqu'à ce qu'il ne passe plus rien. L'huile recueillie est fractionnée dans le vide. A 228°-230°, sous 14 mm., il passe un liquide qui, après quelque temps, cristallise. Recristallisé dans l'alcool méthylique ce produit se présente comme un corps cireux, p. de f. 58°-59°. Seulement, on n'obtient que peu de ces cristaux; la partie principale reste liquide, mais se met pourtant à cristalliser au bout de quelques mois.

Analyse. — (Micro-Pregl) I Matière : 0gr,004639; CO^2, 0gr,015328; H^2O^2 0gr,004096. II Matière : 0gr,004621; CO^2, 0gr,015271; H^2O, 0gr,004088. — Trouvé : I C 0/0, 90,12; H 0/0, 9,88. — II 90,11; 9,90. — Calculé pour $C^{20}H^{24}$: C 0/0 90,15; H 0/0, 9,85. — *Poids moléculaire*. — Matière : 1gr,1715; benzène 17gr,554; Δ t° = 1°,285; d'où: $M = \frac{51.100.1,1715}{1.285.17.554} = 264,9$. — Calculé pour $C^{20}H^{26}$: M = 266,2

On a déterminé les constantes avant que le produit se soit mis à cristalliser. Les voici : densité, $d_4^{15} = 0,9499$; indice de réfraction, $n_D^{19} = 1,5503$; d'où la réfraction moléculaire : $R_m = 89,3$. Calculé pour $C^{20}H^{26}$ $R_m = 87,4$.



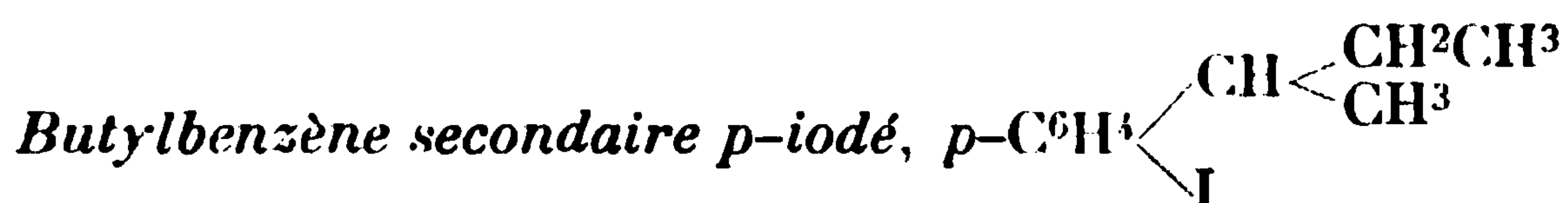
Butylbenzène secondaire, $C^6H^5\text{-}CH<^{CH^3}_{CH^2CH^3}$

Nous avons préparé ce carbure en partant, soit de l'alcool butylique secondaire, soit de l'alcool butylique normal. Les alcools sont saturés par le gaz chlorhydrique et ensuite chauffés en tubes scellés. Avec les chlorures ainsi obtenus, nous avons exécuté la réaction de Friedel-Crafts comme nous l'avons indiqué pour la préparation du

cumène et bien d'autres homologues du benzène (10), méthode qualifiée d' « excellente » par M. Bert (11).

Partant de 100 gr. de chlorure de butyle normal nous avons obtenu 100 gr. de butylbenzène secondaire, p. d'éb. 172°,3-173°,3 sous 760 mm. (corr.), densité, d_4^{18} = 0,8618; indice de réfraction, n_D^{16} = 1,4919; d'où la réfraction moléculaire, R_m = 45,1. Partant du chlorure de butyle secondaire le rendement était le même. Seulement, le p. d'éb. était 171°.3-172°,3 sous 760 mm. (corr.), bien que l'on se soit servi du même thermomètre. Densité, d_4^{18} = 0,8612; indice de réfraction, n_D^{16} = 1,4914; d'où la réfraction moléculaire, R_m = 45,09. Calculé pour $C^{10}H^{14}$, R_m = 44,8

On s'aperçoit que les constantes sont presque identiques, exception faite pour le point d'ébullition qui diffère d'un degré, différence qui s'est maintenue dans les préparations répétées. L'explication en est peut-être la présence des traces de butylbenzène normal dans le produit, provenant de l'alcool butylique normal. Seulement, nous n'avons pu recueillir une goutte de ce carbure qui devait distiller à 180°.



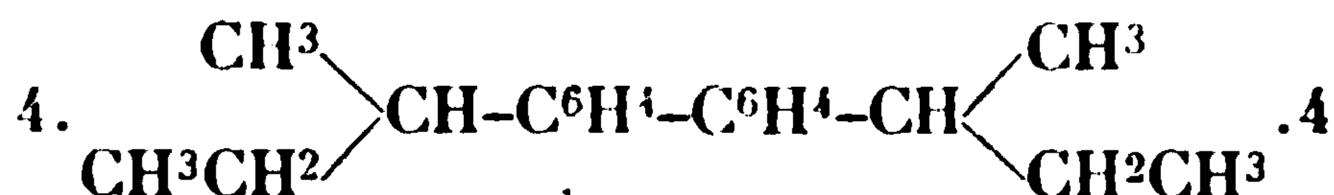
Nous avons préparé ce composé de la même façon que son isomère normal. Partant de 100 gr. de butylbenzène secondaire nous avons obtenu 160 gr. de carbure iodé, p. d'éb. 129°-130° sous 16 mm.

Analyse — Matière : 0gr,1831 ; AgI, 0gr,1653. — Trouvé I 0/0 ; 48,80. — Calculé pour $C^{10}H^{13}I$ 48,81.

Oxydé par l'acide chromique en solution d'acide acétique ce composé iodé fournit de l'acide *p*-iodobenzoïque sans traces d'isomères.

La densité en est, d_4^{14} = 1.4701 ; l'indice de réfraction, n_D^{14} = 1.5731 : d'où la réfraction moléculaire : R_m = 58,3. Calculé pour $C^{10}H^{13}I$: R_m = 57,6. L'exaltation en est donc exactement la même que pour l'isomère normal.

p-p-Dibutyldiphényle secondaire.



La préparation de ce carbure s'est effectuée de la même façon que nous avons décrite pour son isomère normal. On obtient une huile jaune, p. d'éb. 222°-224° sous 20 mm, qui se refuse à cristalliser.

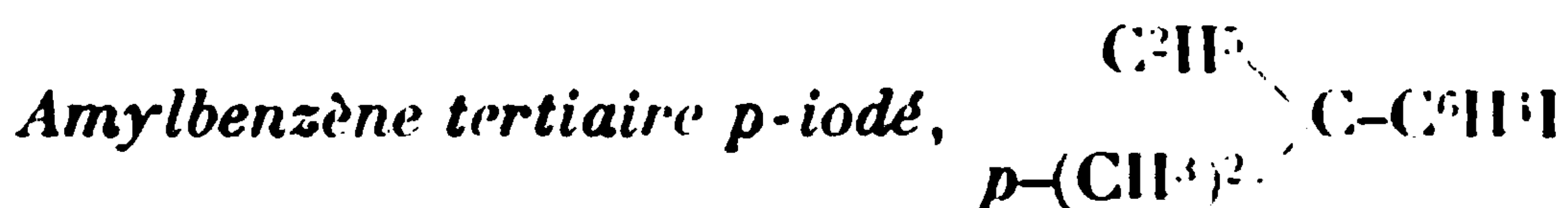
Analyse. — I Matière : 0gr,004479; CO^2, 0gr,014801; H^2O, 0gr,003976. II

(10) *Bull. Soc. chim.*, 1901, [3], t. **25**, p. 844 ; 1904, t. **31**, p. 965 ; [4], t. 19, p. 444.
(11) *Bull. Soc. chim.*, 1925, [4], t. **37**, p. 1262.

Matière : 0gr,005370; CO^2, 0gr,017728; H^2O, 0gr,004782. — Trouvé I C 0/0, 90,12; H 0/0, 9,93; II C 0/0, 90,03; H 0/0, 9,96. — Calculé pour $C^{20}H^{26}$: C 0/0, 90,15; H 0/0, 9,85.

La densité en est, $d_4^{15} = 0,9530$; l'indice de réfraction, $n_D^{18} = 1.5577$; d'où la réfraction moléculaire : $R_m = 90,0$. Calculé pour $C^{20}H^{26}$: $R_m = 87,4$.

Amylbenzène tertiaire p-iodé,



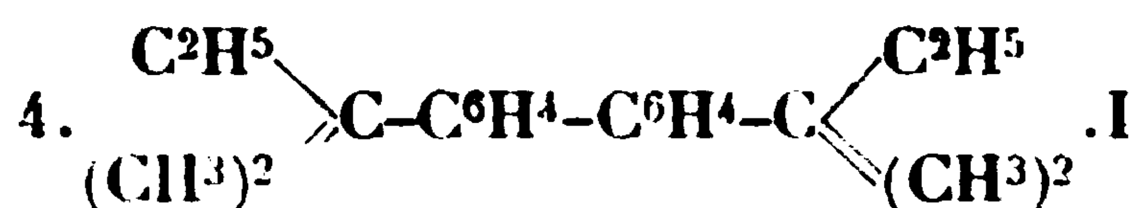
On prépare (12) d'abord l'amylbenzène tertiaire en faisant réagir le chlorure d'amyle tertiaire sur le benzène et le chlorure d'aluminium dans les conditions connues. Le carbure ainsi obtenu bout à 189°-190° sous 760 mm. Il est soumis à l'action de l'iode et de l'acide iodique. En partant de 70 gr. d'amylbenzène on a obtenu 80 gr. d'amylbenzène tertiaire p. iodé, p. d'éb. 139° sous 15 mm.

Analyse. — **Matière : 0gr,1683; AgI, 0gr,1449. — Trouvé I 0/0, 46,51. — Calculé pour $C^{11}H^{15}I$: I 0/0, 46,32.**

Oxydé par l'acide chromique en solution d'acide acétique ce composé fournit de l'acide *p*-iodobenzoïque sans trace d'isomères.

La densité en est. $d_4^{20} = 1.4226$; l'indice de réfraction, $n_D^{20} = 1.5669$; d'où la réfraction moléculaire : $R_m = 62,9$. Calculé pour $C^{11}H^{15}I$: $R_m = 62,2$.

p-p-Diamyldiphényle tertiaire



80 gr. d'amylbenzène *p*-iodé sont réduits par 80 gr. de poudre de cuivre. On obtient 16 gr. d'une huile jaune, p. d'éb. 224° sous 16 mm.

Analyse. — **I Matière : 0gr,004905; CO^2, 0gr,016125; H^2O, 0gr,004522. — II Matière : 0gr,004875; CO^2, 0gr,016039; H^2O, 0gr,004510. — Trouvé I C 0/0, 89,68; H 0/0, 10,32. — II C 0/0, 89,73; H 0/0, 10,35. — Calculé pour $C^{22}H^{30}$: C 0/0, 89,72; H 0/0, 10,28.**

La densité en est, $d_4^{16} = 1,5503$; l'indice de réfraction, $n_D^{16} = 1.5570$; d'où la réfraction moléculaire : $R_m = 99,7$. Calculé pour $C^{22}H^{30}$: $R_m = 96,6$.

Ce diamyldiphényle huileux dépose après quelques mois un corps vaguement cristallin qui se volatilise sans fondre au-dessus de 200°. Sa quantité était trop petite pour permettre un examen suffisant.

(Université d'Oslo. Mars 1929. Laboratoire de chimie de la Faculté des sciences.)

(12) Nous avons fait préparer ces dérivés amyliques par M. F. de Lemos.

N° 80. — Action des sulfites neutres sur le chloronaphtol-2.3 et le 1.3-dichloro-2-naphtol. Un nouveau cas de transposition intramoléculaire ; par M. Ch. MARSCHALK.

(22.5.1929.)

Il est un fait connu que les sulfites neutres agissent sur certains dérivés organiques halogénés de façon à substituer l'élément halogène par le radical sulfonique.

Nous citons comme exemple la transformation de l'acide monochloracétique en sulfoacétate de potassium (*Ann.*, t. **148**, p. 109), de la benzaldéhyde orthochlorée en aldéhyde benzoïque orthosulfonée, de la 1-amino-2-bromo-4-toluidoanthraquinone en acide 1-amino-4-toluido-anthraquinone-2-sulfonique (brevet allemand n° 288.878).

Parmi les travaux plus récents, nous signalons l'étude de K. W. Rosenmund (*D. ch. G.*, t. **54**, p. 439.

Les essais d'adaptation de cette réaction aux dérivés halogénés des naphtols, particulièrement ceux du β-naphtol, ont échoué jusqu'à présent.

C'est ainsi que Wahl et Lantz ont obtenu par l'action du sulfite neutre de sodium sur l'α-bromo-β-naphtol du β-naphtol par élimination de l'élément halogène sous l'influence réductrice du sulfite neutre (*Bull.*, 1923, p. 98). Les auteurs n'ont pas pu isoler l'acide β-naphtol-1-sulfonique qu'ils comptaient obtenir.

Nous avons trouvé que d'autres dérivés halogénés du β-naphtol se comportaient différemment dans les conditions que nous avons adoptées.

Etant donnée la différence d'affinité que l'on avait constaté antérieurement entre l'élément halogène fixé en 1 et 3 dans le β-naphtol (voir D. R. P. 431165 de l'I. G. ; voir également Franzen et Stäuble, *J. f. pr. Chem.*, t. **103**, p. 352), il était permis d'envisager une action sélective du sulfite neutre et d'espérer réaliser par cette voie la synthèse de l'acide 2-naphtol-3-sulfonique, inconnu jusqu'à ce jour.

Nous avions l'espoir d'obtenir la même substance avec plus de certitude encore, à partir du chloro-naphtol-2.3 dont nous avons décrit la préparation.

Nos recherches ont donné un résultat aussi curieux qu'imprévu.

Les sulfites neutres réagissent avec grande facilité sur le 3-chloro-2-naphtol et le 1.3-dichloro-2-naphtol, mais la constitution des produits obtenus ne paraît pas correspondre toujours à une simple substitution du Cl par SO^3Na :

1° Des raisons que nous exposerons nous obligent d'admettre dans certains cas l'introduction d'un groupe sulfonique en une position différente de celle de l'halogène éliminé. Nous devons également admettre l'élimination partielle de l'élément halogène dans certaines de ces réactions:

2° Lorsqu'on tient compte des conditions modérées que nous

employons pour nos transformations, il est difficile d'admettre une migration de l'élément halogène ou du groupe sulfonique.

Les faits qui nous amènent néanmoins à de telles hypothèses sont les suivants :

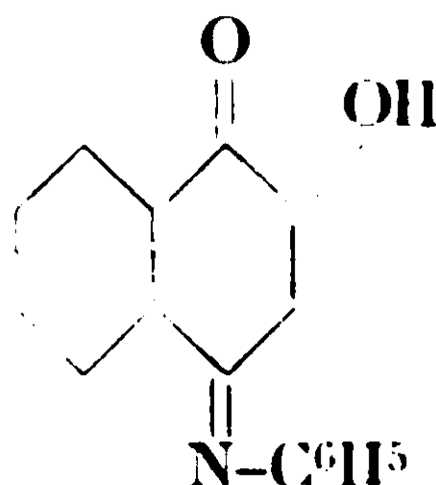
Le chloro-naphtol-2.3 chauffé avec le sulfite de soude ou de potasse neutre en milieu aqueux donne par élimination de chlorure de potassium, un produit très soluble dans l'eau et dans l'alcool, qui doit être considéré comme le sel potassique d'un acide β-naphtol monosulfonique, car il copule avec le diazobenzène en donnant un colorant rouge vif, soluble dans l'eau en orangé, qui peut facilement être isolé et purifié. Il contient un atome de soufre.

Par scission de ce colorant avec le chlorure stanneux en milieu chlorhydrique, il se forme un acide amino-naphtol-sulfonique, qui est facilement oxydé en un acide naphtoquinonesulfonique par l'acide nitrique ou l'acide nitreux à température ordinaire déjà.

Or, cet acide naphtoquinonesulfonique qui peut être isolé par salage sous forme de son sel potassique, se comporte exactement comme l'acide β-naphtoquinone-4-sulfonique que l'on obtient par le traitement analogue de l'acide amino-naphtolsulfonique-1.2.4 (acide Bœniger).

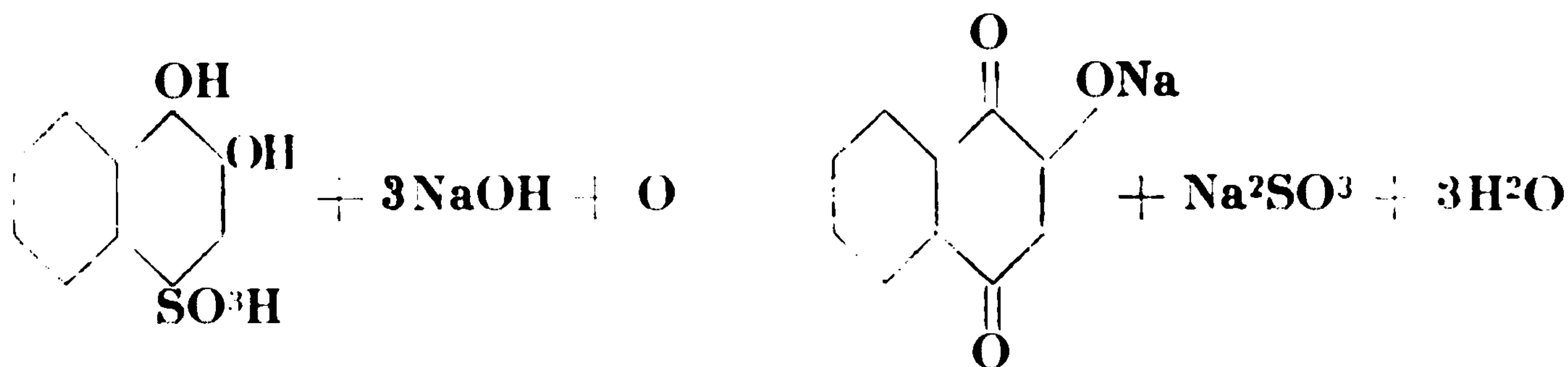
Nous avons contrôlé les réactions sur lesquelles Bôniger (*D. ch. G.*, t. **27**, p. 29) a basé la constitution de cet acide, soit :

1° La formation de l'oxy-α-naphtoquinoneanilide



par condensation de l'acide naphtoquinone sulfonique avec l'aniline en milieu aqueux et à froid.

2° La transformation de la sulfonaphtohydroquinone correspondante en β-oxy-α-naphtoquinone du P. F. 188-190°, par l'action combinée d'alcali et d'air à froid.



3° L'action du formol en milieu aqueux acide et à chaud sur l'acide naphtohydroquinone sulfonique précité. Elle donne naissance à un produit insoluble dans l'eau et exempt de soufre que Bôniger considère comme un tétraoxydinaphtyl-méthane.

Ces réactions ont été faites comparativement avec l'acide naphtoquinone-sulfonique dérivé du colorant obtenu par le chlorouaphtol-

2.3 et la substance analogue préparée par l'acide amino-naphtol-sulfonique-1.2.4.

Les produits obtenus sont identiques.

Nous avons d'autre part transformé le diazo de l'acide amino-naphtol-sulfonique-1.2.4 (Bõniger) en acide naphtol-sulfonique-2.4 par élimination de l'azote à l'aide d'alcool (*Journ. Soc. chem. Industry*, 1923, p. 97) ou d'un réducteur alcalin (1).

Le sulfonate obtenu est également très soluble dans l'eau et hygroscopique, soluble dans l'alcool et copule avec le diazobenzène en donnant un colorant rouge tout à fait semblable à celui qui dérive de l'acide naphtol sulfonique par le chloronaphtol-2.3.

Les deux colorants ont le même aspect, les mêmes réactions et donnent sur soie et laine la même teinte orangé vif. Leurs spectres d'absorptiou sont identiques.

Ils ont également tous les deux une certaine affinité pour la soie d'acétate de cellulose, fait plutôt rare pour les azoïques sulfonés. La concordance de tous ces faits oblige à notre avis de conclure à l'identité des deux acides naphtol-sulfoniques.

Celle de l'acide dérivé du diazo Bõniger ne saurait être mis en doute, non seulement les arguments cités plus haut nous paraissent concluants, mais l'acide naphtoquinone-sulfonique correspondant a également été préparé par l'acide Nevil Winther, qui a certainement le SO^3H en 4 (Witt et Kaufmann, *D. ch. G.*, t. **24**, p. 3163).

Nous devons donc conclure à la présence de l'acide naphtol-sulfonique-2.4 du fait que les réactions observées ne s'expliquent pas pour un acide naphtoquinone-sulfonique-1.2.3 ou naphtohydroquinone-sulfonique-1.2.3.

A la rigueur, on pourrait encore comprendre la possibilité de la formation de l'oxy-α-naphtoquinone-anilide à partir d'un acide β-naphtoquinone-3-sulfonique en admettant une transposition du groupe anilido de 3 en 4 ou une élimination du sulfo-conjugué par l'hydrogène libéré dans la condensation de l'aniline en 4.

Du fait que la 3-bromo-β-naphtoquinone (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 389) et la 3-chloro-β-naphtoquinone (*D. ch. G.*, t. **19**, p. 2497) condensent avec l'aniline sans éliminer leur halogène, cette hypothèse paraît peu probable.

La formation de β-oxy-α-naphtoquinone à partir d'un acide β-naphto-hydroquinone sulfonique-1.2.3 reste inexplicable, car le trioxynaphtalène-1.2.3 qui pourrait se former intermédiairement, devrait donner par l'action ultérieure de l'alcali, le produit de constitution inconnue, signalé par Zincke et Noak (*Ann.*, t. **295**, p. 18 et *Ann.*, t. **307**, p. 3) et non la β-oxy-α-naphtoquinone. La consti-

(1) Nous avons trouvé à cette occasion que la transformation de l'acide diazonaphtol-sulfonique-1.2.4 en acide naphtol-sulfonique-2.4 pouvait facilement être réalisée à l'aide de réducteurs alcalins (stannite, hydrosulfite (V. Grandmougin, *D. ch. G.*, t. 40, p. 858) et surtout le sulfure de sodium. L'action purement réductrice du sulfure de sodium sur ce diazo, qui peut surprendre, n'est pas un cas isolé. Nous avons réussi à réduire d'autres diazooxydes par cette méthode, par ex. le 3-chloro-1-diazo-2-oxy-naphtalène en chloronaphtol-2.3.

tution de cette dernière comme dérivé 1.2.4 est certaine par le seul fait déjà qu'elle peut être obtenue à partir des deux naphtoquinones α et β (Thiele et Winther, *Ann.*, t. **311**, p. 345).

Nous avons tenu à contrôler la constitution du chloronaphtol qui nous a servi de point de départ et que nous considérons comme un dérivé 2.3.

Ce chloronaphtol a été préparé par élimination de l'azote dans le chloro-nitroso-β-naphtol (voir *Bull.*, 1928, p. 1366) qui selon Th. Zincke et Schmunk (*Ann.*, t. **257**, p. 136) a le chlore en 3, car il se laisse facilement hydrolyser en 3-chloro-2-oxynaphtoquinone-1.4 P. F. 214-215°. Nous avons vérifié cette indication et l'avons reconnue exacte.

Nous avons également retransformé le chloronaphtol qui servait à nos essais en dérivé nitrosé. Celui-ci, traité par l'acide chlorhydrique en milieu acétique glacial, donne également la chlorooxynaphtoquinone du P. F. 214-215°, et se laisse caractériser par son beau sel d'aniline rouge P. F. 180°. Les P. F. des mélanges des deux chlorooxynaphtoquinones ne marquent pas de dépression. Elles sont également identiques au produit obtenu par l'action de la potasse alcoolique sur la 2.3-dichloro-α-naphtoquinone préparée à partir de l'α-naphtoquinone.

La même chloro-oxy-naphtoquinone est encore obtenue par l'action de la lessive de soude diluée et à froid sur la trichloro-β-cétonaphtaline de Zincke (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 3544) qui sert également de point de départ à la préparation du chloro-naphtol-2.3 selon le brevet allemand 431165 par déshalogénation partielle du 1.3-dichloro-2-naphtol qui en dérive.

Nous avons démontré antérieurement (*Bull.*, 1928, p. 1366) l'identité des chloronaphtols obtenus par les deux procédés. Leur constitution de dérivé 2.3 ne saurait donc plus être mise en doute, car la position du chlore dans la chlor-oxy-α-naphtoquinone est certainement homonucléaire et en β.

Etant donné que ce chloronaphtol-2.3 donne par l'action des sulfites neutres de l'acide naphtol-sulfonique-2.4, nous devons donc admettre, soit une migration du chlore, soit celle du sulfoconjugué pendant la réaction.

On pourrait également chercher à expliquer ces résultats inattendus par une addition directe de sulfite au chloronaphtol suivie d'une élimination de NaCl. Nous devons la suggestion de cette hypothèse à M. le Prof. Fierz, auquel nous avions soumis les résultats de nos recherches.

Les deux premières hypothèses sont peu vraisemblables, vu la basse température et le milieu aqueux de la réaction.

Le chloronaphtol-2.3 peut être distillé sans changer de point de fusion, une migration du Cl paraît donc peu probable.

Nous démontrerons plus bas que l'action modérée du sulfite neutre sur le 1.3-dichloro-2-naphtol substitue le Cl en 1, sans déplacer celui en 3, car par hydrolyse de cet acide, on obtient le chloronaphtol-2.3.

Les migrations de groupes sulfoniques en milieu fortement acide sont des réactions courantes et ont généralement été expliquées

par une hydrolyse et une resulfonation subséquente en une autre position déterminée par la température de la réaction.

Les transpositions de sulfonates sont des faits bien plus rares et ne peuvent pas bien être expliquées de la même manière.

Celles que nous connaissons sont réalisées à des températures assez élevées et par chauffage des sulfonates sans solvants ou au sein d'un solvant anhydre. Nous citons la transformation des sels alcalins de l'acide α-naphtylamine-1-sulfonique et du naphtol-sulfonate de soude 1.4 en dérivés 1.2 (D. R. P. 56563 et 237396).

Nous signalons également les curieuses migrations de groupements sulfoniques d'un noyau aromatique dans un autre, observées par Obermiller, *D. ch. G.*, t. **43**, p. 1413; Kopp, *D. ch. G.*, t. **4**, p. 978 : Battegay et Littolf, *Bull.*, t. **37**, p. 498 : Baumann, *D. ch. G.*, t. **11**, p. 1907; Bamberger et Hindermaun, *D. ch. G.*, t. **30**, p. 655.

Nous remarquons encore que dans la série naphtalénique, les dérivés β sont généralement plus stables, et que dans toutes les migrations décrites, il y a transposition d'α en β, alors que dans notre cas, nous devons admettre le contraire.

Nous avions d'abord écarté l'hypothèse d'une introduction directe du sulfite neutre dans la molécule naphtolique, parce que nous avions constaté que ce réactif était sans action sur le β-naphtol lui-même.

D'autre part, l'addition de bisulfites et de sulfites neutres à des doubles liaisons, a été observée par d'autres chercheurs. Nous signalons, à cet effet, les travaux de Fuchs et ses collaborateurs (*D. ch. G.*, t. **52**, p. 2281 ; t. **53**, p. 886 ; t. **54**, p. 245; t. **55**, p. 658 ; t. **57**, p. 1225; t. **59**, p. 2454 ; t. **60**, p. 209), qui ont etudié l'action du bisulfite sur les phénols de la série benzénique et naphtalénique et ont été amenés à admettre dans certains cas, des formations de véritables acides sulfoniques, par addition de bisulfite ou de sulfite neutre, à une double liaison entre deux carbones voisins.

Citons également les travaux de Woroshtzow concernant la constitution des produits bisulfitiques des naphtols et du nitroso-β-naphtol, en connexion avec la transformation de ce dernier en acide amino-naphtol-sulfonique-1.2.4 (*Bull.*, 1921, p. 1000 ; *D. ch. G.*, t. **62**, p. 57).

D'autres exemples, pour l'addition de sulfites neutres à des liaisons éthyléniques sont signalées dans Houben-Weyl II, p. 774.

L'introduction d'un groupement sulfonique dans le chloronaphtol-2.3 par addition de sulfite neutre et élimination subséquente de NaCl ne paraît donc pas impossible, mais il faudrait admettre que la présence du chlore dans la molécule soit indispensable à cette addition.

L'action des sulfites neutres sur le 1.3-dichloro-2-naphtol se présente d'une manière encore plus complexe ; les possibilités théoriques étant plus nombreuses. Nous ne l'avons étudiée qu'incomplètement et nous avons observé la formation de différents acides sulfoniques.

Dans des conditions modérées, on obtient un produit peu soluble à froid, dans le miliieu de la réaction et qui doit être considéré comme un acide 3-chloro-2-naphtol-1-sulfonique. Il donne par copu-

lation avec le *p*-nitro-diazo-benzène en présence de bicarbonate de soude, un produit orangé, soluble dans l'eau comme l'acide 2-oxy-naphtalène-1-sulfonique, vraisemblablement un diazooxyde (Wahl et Lantz, *Bull.*, 1923, p. 96; Bucherer, *D. ch. G.*, t. **42**, p. 47; 1909.

Celui-ci se transforme par l'action d'acides minéraux aussitôt en un colorant rouge insoluble dans l'eau et identique au *p*-nitro-benzène-azo-3-chloro-2-oxy-naphtalène du P. F. 284°, colorant que l'on obtient également par copulation du *p*-nitro-diazobenzène avec le 3-chloro-2-oxynaphtalène.

Lorsqu'on chauffe l'acide 2-oxy-3-chloro-naphtalène-1-sulfonique avec l'acide sulfurique à 50 0/0, il est hydrolysé dans l'espace de quelques minutes en 3-chloro-2-oxy-naphtalène que nous avons obtenu antérieurement par une autre voie, et avec lequel nous l'avons identifié par le P. F. du mélange ainsi que par le colorant azoïque rouge dérivé du diazobenzène P. F. 139°.

Par une action plus énergique du sulfite neutre de sodium ou de potassium, sur le 1.3-dichloro-2-naphtol on obtient à côté d'une faible quantité de β-naphtol un mélange de produits très solubles dans l'eau et dont l'un se comporte comme l'acide naphtol-sulfonique-2.4. Il peut facilement être isolé sous forme de son produit de copulation avec le diazobenzène qui a toutes les propriétés du colorant rouge dont nous avons déjà décrit les diverses transformations.

A côté de cet acide naphtol-sufonique-2.4, nous avons pu isoler par salage un produit qui se comporte comme l'acide naphtol-sulfonique-2.1. Il s'hydrolyse facilement en β-naphtol par l'acide sulfurique à 45 0/0, avec le diazobenzène en présence de carbonate de soude, il donne une solution orangée et celle-ci par acidulation, un colorant rouge orangé, insoluble dans l'eau. Ce colorant cristallise de l'alcool; il est exempt de soufre et de chlore, fond à 130-132° et ne donne pas de dépression de P. F. avec le benzène-azo-β-naphtol.

La solution aqueuse du produit en question chauffée en présence d'acide nitrique donne un précipité jaune paille insoluble dans l'eau.

Cette substance a toutes les propriétés du dinitro-β-naphtol-1.6, P. F. 194-195°.

Les mêmes réactions effectuées avec un acide naphtol-sulfonique-2.1 authentique, donnent des produits qui ont pu être identifiés par les P. F. des mélanges.

L'action des sulfites neutres sur le 3-chloro-1-amino-2-oxy-naphtalène aboutit également à l'introduction de groupements sulfoniques dans la molécule. Mais, pour étudier correctement le mécanisme de cette réaction, il faudrait rigoureusement exclure tout accès d'air pendant les différentes opérations, car nous avons trouvé que l'amino-naphtol-1.2 non halogéné réagit rapidement et à froid déjà avec le sulfite en milieu alcalin, à condition qu'un courant d'air soit introduit dans la solution.

Après quelques minutes déjà on obtient par acidulation un acide qui se comporte comme l'acide amiuo-naphtol-sulfonique-1.2.4.

Un essai analogue fait en absence d'air ne donne pas d'acide amino-naphtol-sulfonique, l'action indispensable de l'oxygène est

donc démontrée, en même temps qu'est exclue celle de l'acide sulfureux mis en liberté, lors de l'acidulation, en fin de réaction.

Nous supposons que cette réaction doit être considérée comme addition du sulfite neutre à la naphtoquinone-imine-1.2 formée intermédiairement, et doit être rapprochée des faits observés antérieurement par MM. Wahl et Lantz (*Bull.*, 1926, t. **39**, p. 823; t. **37**, p. 899).

En résumé, nous avons démontré que par l'action des sulfites neutres sur certains naphtols halogénés, on pouvait obtenir des acides naphtol-sulfoniques.

Dans certains cas, cette action a le caractère d'une substitution, le sulfoconjugué prenant la place du chlore.

Dans d'autres cas, la réaction se résume par l'élimination de chlore (en 3 ou 1 et 3) et l'introduction d'un sulfoconjugué en une position non substituée par l'halogène.

Ce fait peut être expliqué, soit par une migration du sulfoconjugué de 3 en 4, ou par une addition de sulfite et l'élimination de NaCl.

L'action purement réductrice du sulfite peut également se manifester par l'élimination partielle ou totale du chlore. C'est ainsi que le chloronaphtol-2.3 donne du β-naphtol à côté de l'acide naphtol-sulfonique-2.4. Le 1.3-dichloro-2-naphtol, selon les conditions de réactions :

L'acide 3–chloro–2–naphtol–1–sulfonique
— 2–naphtol–1–sulfonique
— 2–naphtol–4–sulfonique
Béta naphtol en faible quantité

L'état actuel de nos recherches ne permet pas de décider en faveur de l'une ou de l'autre des hypothèses émises à l'égard de la formation inattendue de l'acide naphtol-sulfonique-2.4 et l'éclaircissement de cette question théorique nous entraînerait trop loin de notre champ d'action.

La formation anormale de l'acide naphtol-sulfonique-2.4 au lieu de son isomère-2.3, par l'action du sulfite neutre sur le chloronaphtol-2.3 est, à notre avis, un exemple pour le danger que peut présenter l'application d'une hypothèse parfaitement justifiée par d'autres expériences à un fait nouveau, lorsque les déductions qui en résultent ne sont pas contrôlées par d'autres faits expérimentaux, indépendants de cette première hypothèse.

L'étude correcte de l'action des sulfites neutres sur le 3-chloro-1-amino-2-oxynaphtalène exigerait l'exclusion complète d'oxygène pendant les diverses opérations, car l'amino-naphtol-1.2 réagit déjà à froid en présence d'air avec le sulfite de soude en milieu alcalin, en donnant de l'acide amino-naphtol-sulfonique-1.2 4.

L'acide naphtol-sulfonique-2.4 peut facilement être préparé par l'action de l'hydrosulfite, et surtout du sulfure de sodium, sur le diazo de l'acide amino-naphtol-sulfonique-1.2.4.

Cette nouvelle méthode peut également être appliquée à la réduction d'autres diazooxydes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Nitrosochloro-naphtol-1.2.3 et chloroxy-α-naphtoquinone par le chloro-naphtol-2.3.

1gr,7 chloronaphtol-2.3 sont dissous dans une solution de 100 cc. d'eau; 0gr,5 soude caustique.

On ajoute à la solution 0gr,8 nitrite de sodium et refroidit le mélange par la glace. On introduit alors de l'acide sulfurique dilué 1 : 10 goutte à goutte, jusqu'à faible acidité au papier congo.

L'agitation est maintenue pendant quelques heures jusqu'à ce que la coloration orangée du précipité ne change plus. Le nitroso-chloronaphtol est filtré, lavé et cristallisé de l'alcool.

Par un traitement à reflux d'une 1/2 heure avec un mélange de 3 volumes d'acide acétique glacial et 1 volume d'acide chlorhydrique concentré, on obtient après refroidissement une substance brune. On la purifie par extraction au carbonate de baryum en présence d'eau bouillante, filtration et reprécipitation de la solution orangée par l'acide chlorhydrique.

Le produit obtenu est de la chloroxy-α-naphtoquinone, P. F. 214-215°, sel d'aniline P. F. 180°.

Pas de dépression de P. F. avec un produit obtenu par chloruration de l'α-naphtoquinone et traitement subséquent à la potasse alcoolique (voir Bertheim, *D. ch. G.*, t. **34**, p. 1554 et Graebe, *Ann.*, t. **149**, p. 11), ni pour le sel d'aniline correspondant. Pas de dépression de P. F. avec un produit préparé dans des conditions analogues par le nitroso-chloro-naphtol-1.3.2 (voir Zincke et Schmunck, *Ann.*, t. **257**, p. 136), ni avec le produit de l'action de la soude diluée à froid sur le β-trichloro-β-cétonaphtalène (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 3511).

Acide naphtol-sulfonique-2.4 par le 3-chloro-2-naphtol.

On peut faire réagir le sulfite de sodium ou de potassium en solution aqueuse et à reflux. Dans ces conditions, la réaction est lente et il se forme plus de β-naphtol qu'en autoclave à 120°.

a) Un mélange de.. 5 gr. chloro-naphtol-2-3
— de.. 250 cc. de solut. de sulfite de potassium 10 0/0
— de.. 750 cc. eau

est chauffé à reflux pendant 12 heures. On rend légèrement acide par l'acide chlorhydrique, chasse l'acide sulfureux par ébullition, extrait le β-naphtol formé par l'éther après refroidissement et évapore à sec. L'acide naphtol-sulfonique-2.4 ne se laisse pas saler, il est soluble dans l'alcool et peut être extrait par ce solvant.

b) Dans un petit autoclave rotatif, on charge :

5 gr. chloro-naphtol-2.3
250 cc. solution de sulfite de potassium 10 0/0
150 cc. eau

chauffer pendant 4 heures à 120°.

On traite comme pour l'essai *a*).

La quantité de β-naphtol formée est de 1 gr. environ. Pour la préparation descolorants azoïques, il est inutile d'isoler l'acide naphtol-sulfonique formé, on utilise les solutions initiales débarrassées de β-naphtol et de l'acide sulfureux.

Si au lieu de détruire le sulfite en excès par un acide minéral, on le précipite par du chlorure de baryum, le résultat est le même. Le filtrat contient l'acide naphtol-sulfonique-2.4, ce qui démontre qu'il était bien formé avant l'acidulation et que ni l'action de l'acide minéral, ni celle de l'acide sulfureux mis en liberté, par celui-ci, n'interviennent dans le mécanisme de la réaction.

Un essai analogue a été fait avec 5 gr. de β-naphtol, 250 cc. solution de sulfite de potassium 10 0/0, 150 cc. eau. On a chauffé pendant 6 heures à 170° en autoclave, 4gr,5 de la matière première inattaquée ont été retrouvés. Aucune addition de sulfite n'a pu être constatée.

Acide naphtol-sulfonique-2.4
par l'acide diazonaphtol-sulfonique-1.2.4.

Dans un ballon de 3 litres, muni d'une bonne agitation, on place :

500 cc. eau + glace
20 gr. acide diazo-naphtol-sulfonique-1.2.4 90 0/0
25 cc. lessive de soude 36° Bé

puis on introduit lentement une solution de sulfure de sodium à 10 0/0 jusqu'à excès persistant (tâtes sur papier à l'acétate de plomb).

Il se produit un dégagement d'azote très rapide (attention aux mousses!). L'agitation est maintenue pendant 1 à 2 heures, puis on acidifie par HCl ou H^2SO^4, chasse H^2S et SO^2 par la vapeur, filtre le soufre précipité et utilise la solution obtenue à la préparation des colorants.

Préparation de l'acide benzène-azo-naphtol-sulfonique-1.2.4
et sa transformation en oxy-α-naphtoquinone-anilide.

L'acide naphtol-sulfonique-2.4 copule facilement en présence de carbonate de soude ou de bicarbonate de soude avec le diazobenzène ou d'autres diazos. On utilise les solutions précédemment obtenues et ajoute le diazobenzène progressivement en contrôlant la disparition de l'acide naphtol-sulfonique par des tâtes sur papier filtre.

Le colorant rouge vif légèrement bleuté en transparence précipite aussitôt. On porte au bouillon, sale et filtre après refroidissement.

Les spectres d'absorption de deux colorants préparés par les deux méthodes décrites sont identiques. M. le Prof. Fierz, auquel nous adressons nos meilleurs remerciements, a bien voulu faire

contrôler ce fait dans son laboratoire, et nous a communiqué les nombres suivants :

Solvant	Colorant I	Colorant II	Différence
Eau	530, **499**	530, **499**	Aucune
Alcool	**528**, 493	**528**, 493	Aucune, bandes peu prononcées
Acide sulfurique	**559**, 523	**559**, 523	Aucune

Pour la purification, on peut redissoudre dans l'eau bouillante, filtrer et resaler. Par addition de chlorure de baryum, à sa solution aqueuse, on obtient un sel de baryum très peu soluble dans l'eau.

Par calcination de ce sel en présence d'acide sulfurique on trouve :

						0/0
I.	Substance..	0,6400	SO^4Ba..	0,1800	Trouvé Ba..	16,53
II.	— ..	0,5340	— ..	0,1520	— ..	16,73
III.	— ..	0,4120	— ..	0,1160	— ..	16,56

Théorie pour $C^{32}H^{22}O^8N^4S^2$ Ba 17,35

La scission du colorant par le protochlorure d'étain en présence d'acide chlorhydrique se fait facilement. On place :

7 gr. colorant sec et broyé finement dans 70 cc. eau bouillante puis ajoute lentement une solution de :

14 gr. protochlorure d'étain dans 70 cc. acide chlorhydrique concentré.

On chauffe jusqu'à décoloration du colorant, et filtre l'acide amino-naphtol-sulfonique après refroidissement, lave avec un peu d'eau salée et réempâte avec 100 cc. d'eau + 5 cc. acide chlorhydrique. On ajoute à froid une solution de nitrite jusqu'à excès persistant d'acide nitreux. La solution orangée d'acide naphtoquinone-sulfonique est filtrée, puis salée par KCl.

Le précipité cristallin jaune orangé est filtré, redissous et employé soit à la condensation avec l'aniline, soit à la réduction par SO^2 à froid.

Les deux acides naphtol-sulfoniques décrits précédemment se comportent de même et subissent les mêmes transformations en oxy-α-naphtoquinone-anilide et en oxy-α-naphtoquinone décrites antérieurement par Böniger, *D. ch. G.*, t. **27**, p. 25.

La condensation de l'acide naphtoquinone-sulfonique avec l'aniline en milieu aqueux est immédiate.

Les anilides obtenus par les différentes voies, soit à partir de l'acide amino-naphtol-sulfonique-1.2.4 technique, soit par le chloro-naphtol-2.3 ou le 1.3-dichloro-β-naphtol ou finalement par l'acide naphtol-sulfonique-2.4 dérivé du diazo Böniger, ont les mêmes propriétés : solution jaune orangée dans la soude diluée, reprécipitation par l'acide en rouge écarlate, solution sulfurique jaune.

P. F. 255° et ne donnant pas de dépression entre eux. Il en est de même pour l'oxynaphtoquinone obtenue par l'action de la lessive de soude, en présence d'air sur les acides naphtohydroquinone-sulfoniques correspondants. Leur solubilité dans le carbonate de soude est la même, les P. F. et P. F. des mélanges entre eux et avec un type préparé selon Thiele et Winter (*Ann.*, t. **311**, p. 345) par le triacétate du trioxynaphtalène-1.2.4 sont de 188° sans dépression, à 190° décomposition.

Action du sulfite de potassium sur le 1.3-dichloro-2-naphtol. — L'action des sulfites neutres sur le 1.3-dichloro-2-naphtol peut également être effectuée à reflux déjà, mais la plupart de nos essais ont été faits en autoclaves.

a) *Acide 3-chloro-2-oxynaphtalène-1-sulfonique.* — Cet acide se forme surtout à basse température et avec des solutions plus diluées de sulfite.

On chauffe pendant 5 heures à 120° un mélange de 5 gr. 1.3-dichloro-2-oxynaphtalène, 100 cc. solution de sulfite de potassium 5 0/0, 300 cc. eau.

On extrait par l'éther pour éliminer une petite quantité de matière première inattaquée, puis on sale par le chlorure de sodium : précipité blanc soluble dans l'eau.

Hydrolyse en 3-chloro-2-oxynaphtalène. — On chauffe à reflux 10 gr. de 3-chloro-2-oxynaphtalène-1-sulfonate de potassium avec 50 cc. acide sulfurique à 45-50 0/0. Après 1/4 d'heure de chauffe, on refroidit, filtre après cristallisation, lave avec peu d'eau et sèche à 60°.

Le produit obtenu ne donne pas de dépression de P. F. avec le 3-chloro-2-oxynaphtalène préparé par le 3-chloro-nitroso-2-naphtol P. F. 90°. Le produit de copulation avec le diazobenzène fond à 139°, pas de dépression avec le benzène-azo-3-chloro-2-oxynaphtalène, dépression nette (110°) avec le benzène-azo-2-oxynaphtalène.

b) *Acide naphtol-sulfonique-2.1.* — Dans un petit autoclave rotatif, on charge :

10 gr. 1.3-dichloro-2-oxynaphtalène, 400 cc. solution de sulfite de potassium à 10 0/0.

On chauffe à 170° pendant 4 heures.

Le produit est entièrement entré eu solution; on acidifie faiblement, chasse l'acide sulfureux, extrait à l'éther après refroidissement. On obtient 0gr,6 β-naphtol.

La solution est concentrée à 200 cc. environ et salée à fond par NaCl. Il cristallise un produit blanc très soluble dans l'eau qu donne toutes les réactions de l'acide naphtol-sulfonique-2.1 : β-naphtol par hydrolyse, 1.6-dinitro-β-naphtol P. F. 195° avec acide nitrique dilué, benzène azo-2-oxynaphtalène P. F. 132° avec diazobenzène par copulation en présence de carbonate, suivie d'une acidulation par HCl. Le colorant est exempt de S et de Cl.

c) *Acide naphtol-sulfonique-2.4.* — On peut l'isoler du filtrat de la préparation précédente, soit par évaporation à sec et extraction à l'alcool, soit sous forme de colorant par copulation en présence de carbonate ou de bicarbonate de soude.

Le colorant rouge que l'on obtient ainsi avec le diazobenzène

soumis aux mêmes transformations que nous avons décrites plus haut, donne finalement une oxy-α-naphtoquinone-anilide identique à celle que l'on peut préparer par l'acide amino-naphtol-sulfonique-1.2.4 P. F. et P. F. du mélange 255°. Soluble en jaune orangé dans la soude diluée, reprécipite en rouge écarlate par l'acide chlorhydrique.

Action du sulfite neutre sur l'amino-1-naphtol-2. — Deux essais parallèles ont été faits pour déterminer l'action de l'oxygène de l'air et du rôle éventuel de l'acide sulfureux libre dans la formation de l'acide amino-naphtol-sulfonique-1.2.4.

2 gr. de chlorhydrate d'aminonaphtol-1.2 sont dissous dans un mélange de :

50 cc. solution de sulfite de soude 5 0/0
50 cc. eau
5 cc. lessive de soude 30 0/0

On introduit dans cette solution un courant d'air pendant 10 min. et à température ordinaire.

On peut suivre la réaction par des prises d'essai acidulées par l'acide acétique.

La réaction est terminée dès que celle-ci ne donnent plus de précipité, l'acide aminonaphtolsulfonique-1.2.4 formé restant en solution, contrairement à l'aminonaphtol.

On introduit alors 25 cc. d'acide chlorhydrique concentré dans la solution brun-jaune. Le précipité formé est filtré, lavé à l'eau chaude et caractérisé comme acide amino-naphtol-sulfonique-1.2.4 par transformation en 4-phényl-imino-2-oxy-α-naphtoquinone.

Le deuxième essai a été conduit de la même manière, mais dans un courant d'azote. On n'obtient après l'acidulation aucun résidu insoluble dans l'eau, et l'amino-naphtol inattaqué peut être reprécipité du filtrat acide par l'acétate de soude.

(Laboratoire Scientifique des Etablissements Kuhlmann,
Usine de Villers-Saint-Paul.)

N° 81. — Sur l'état physico-chimique de la lécithine et des esters de cholestérol dans le sérum et le plasma sanguins; par Michel A. MACHEBOEUF.

(22.3.1929.)

Le sérum et le plasma sanguins sont limpides, ils contiennent cependant, par litre, plusieurs grammes de lécithine et de cholestérol libre ou estérifié. On sait que la lécithine peut donner avec l'eau des émulsions stables mais toujours laiteuses ; certains protéides stabilisent sensiblement ces émulsions sans toutefois les rendre limpides (1), (2). Le cholestérol et surtout ses esters n'ont aucune tendance à donner avec l'eau des émulsions stables et c'est avec de grandes difficultés que l'on peut en obtenir des suspensions très diluées, laiteuses et instables (3). Les mélanges de lécithine et cho-

lestéroi ne donnent pas non plus avec l'eau d'émulsions limpides (4).

Il n'a été proposé, jusqu'à ce jour, aucune explication entièrement satisfaisante de cette solubilité apparente des stérides, des stérols et des phosphoaminolipides dans le sérum et le plasma.

Bien plus, et depuis longtemps déjà, on a remarqué qu'il est impossible d'extraire du sérum la totalité des constituants solubles dans l'éther par simple agitation avec ce solvant, et depuis les travaux de HARDY (5), HASLAM (6), CHICK (7) et HARTLEY (8), on a pu entrevoir la posibilité de liaisons entre ces substances et les protéides du sérum.

Lors de leur précipitation par le sulfate d'ammonium, les globulines n'entrainent que des traces de phosphore (9) et moins de 30 pour 100 du cholestérol total du sérum (10); il était donc logique d'étudier tout d'abord les solutions albumineuses débarrassées des globulines par demi-saturation avec du sulfate d'ammonium. Dans le présent travail, les albumines ont été soumises à une série de précipitations fractionnées par variation de la concentration des ions H^+ en présence de quantités variables de sulfate d'ammonium. Dans la fraction le plus facilement précipitable par acidification se sont rassemblés les esters de cholestérol et la lécithine, puis, après un certain nombre de précipitations, cette fraction s'est montrée réfractaire à un fractionnement ultérieur.

Technique. — Le liquide albumineux, débarrassé des globulines par le sulfate d'ammonium est additionné d'une solution diluée d'acide sulfurique jusqu'à ce que pH devienne 3 8, il apparait un très abondant précipité protéidique qui contient à peu près quantativement le cholestérol et la lécithine. Ce précipité (N° I), séparé par contrifugation, est dissous dans un faible volume d'eau en présence de la quantité d'ammoniaque nécessaire pour amener le pH à 7 ou à une valeur supérieure. La solution est acidifiée à nouveau (pH 3,8), mais, la concentration en sulfate d'ammonium étant plus faible que précédemment, il ne se précipite qu'une partie des protéides et le précipité est encore plus riches en lipides que le premier. Ce précipité (N° 2) est séparé, puis remis en solution (pH 7,5); la solution obtenue est acidiflée (pH 3,8) il apparait le précipité (N° 3). En répétant plusieurs plusieurs fois ces opérations de dissolution (pH 7,5) et de précipitation (pH 3,8) on constate que les teneurs des précipités successifs en lécithine et en cholestérol augmentent régulièrement, puis tendent chacune vers une limite.

Voici, comme exemple, les résultats obtenus avec du sérum de cheval en opérant la dissolution du précipité N° I dans un volume d'eau égal au dixième du sérum, puis les dissolutions des autres précipités dans un volume d'eau moitié moindre.

Les résultats indiqués dans le tableau ci-dessous ont été obtenus par les méthodes suivantes :

1° *Dosage de la lécithine*. — De chacune des solutions des précipités successifs est prélevée une partie aliquote qui est additionnée de dix fois son volume d'alcool, le mélange est porté quelques minutes à l'ébullition, puis le coagulum protéidique est séparé de l'alcool par centrifugation, et épuisé à l'éther ; les solutions alcooliques et éthérées sont réunies, puis les solvants sont évaporés à basse

température par distillation sous pression très réduite. Le résidu est repris par de l'éther et les phosphoaminolipides sont séparés de cette solution au moyen d'acétone par la technique de MAC LEAN (11), puis purifiés par la méthode de M[lle] LE BRETON (12) et finalement pesés après un long séjour dans le vide en présence d'acide sulfurique.

2° *Dosage du cholestérol.* — Les solutions acétoniques débarrassées de la lécithine au cours du dosage précédents ont rassemblées, le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite, puis dans le résidu le cholestérol est séparé et pesé, après saponification, en suivant les prescriptions de LEMELLAND (43).

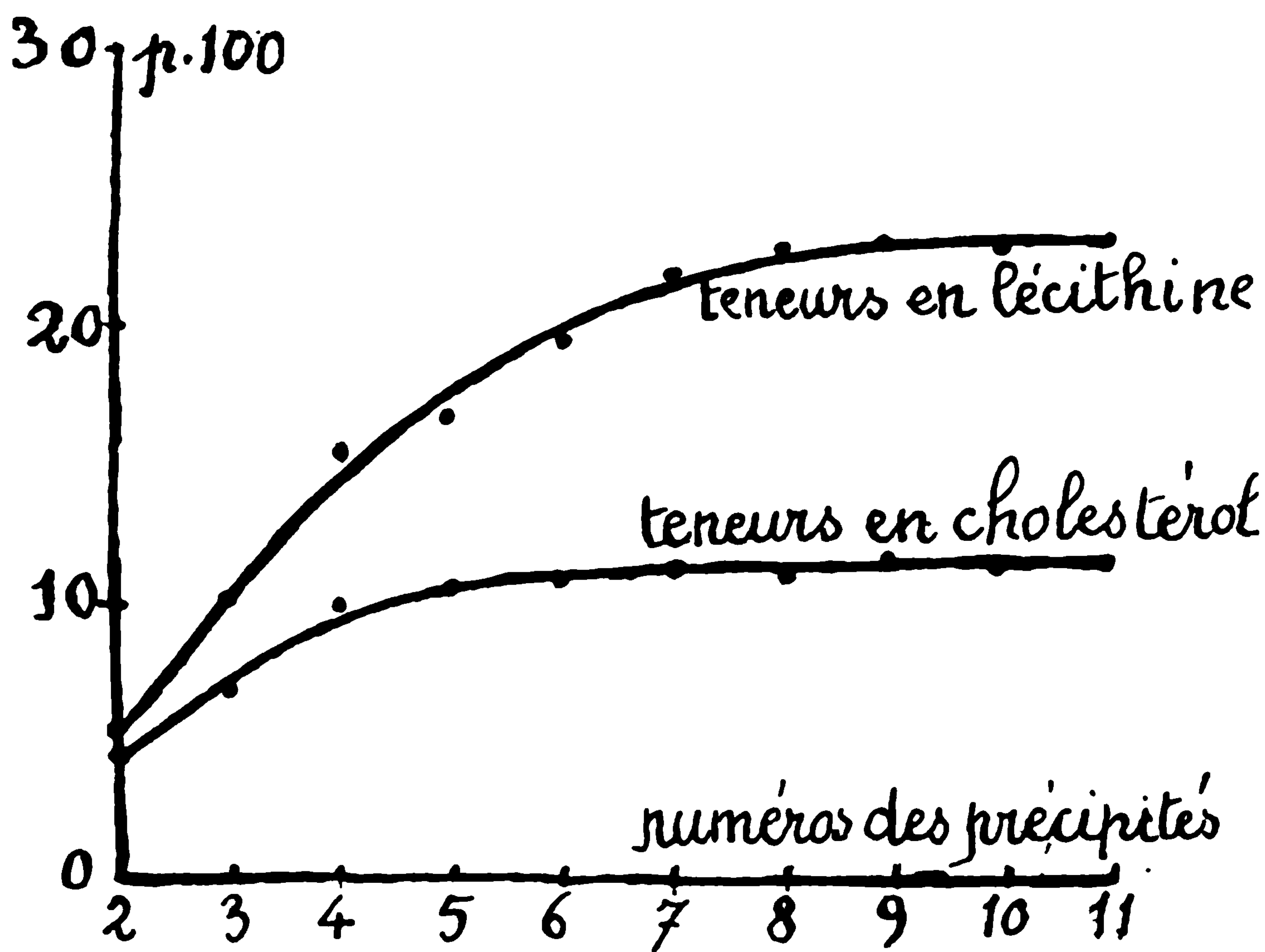
3° *Dosages des substances totales en solution.* — Pour connaitre les quantités de substances totales contenues dans chacune des solutions successives, une partie aliquote est soumise à la dialyse pour enlever le sulfate d'ammonium puis l'eau est évaporée au B.-M. et la dessication est terminée dans le vide ; le résidu est pesé.

Numéros des précipités	Teneurs en lécithine pour 0/0 des substances totales présentes	Teneurs en cholestérol pour 0/0 des substances totales présentes
2	5,34	4,61
	10,27	6,87
	15,61	9,96
5	17,66	10,51
6	19,41	10,65
7	21,68	10,75
8	22,30	10,82
9	22,80	11,22
10	22,59	11,80
11	22,70	11,22

Les courbes ci-contre schématisent ces résultats.

La substance finalement obtenue est constituée par 23 pour 100 environ de lécithine, 18 pour 100 d'esters de cholestérol et 50 pour 100 de protéides et ne contient que des traces de cholestérol libre. Malgré cette très haute teneur en lipides, cette substance est très soluble dans l'eau en milieu neutre ou alcalin, sa solubilité est telle qu'il est possible d'obtenir des solutions limpides contenant, par litre, plus de 50 grammes de lipides, voire des gelées limpides contenant, par litre, plus de 100 grammes de lipides. Ces solutions ne livrent pas leurs lipides à l'éther et l'alcool froid en coagule mal les protéides ; pour séparer complètement les lipides des protéides il faut traiter les solutions par de l'alcool bouillant, puis épuiser le coagulum à l'éther. Les lipides ainsi séparés n'ont plus la propriété de se dissoudre dans l'eau (même en présence d'ammoniaque ou de sérum-albumine), ils peuvent seulement donner avec l'eau des suspensions laiteuses et instables dont l'éther enlève facilement les lipides.

Conclusions. — Du sérum et du plasma sanguins il est possible d'extraire une substance constituée par des stérides, de la lécithine



et des protéides, substance cependant très soluble dans l'eau en milieu neutre ou alcalin. Cette substance résiste au fractionnement et les propriétés physico-chimiques de ses constituants sont très sensiblement modifiées. Ces faits semblent plaider en faveur d'une union de la lécithine et des esters de cholestérol avec certains protéides du plasma.

Le sérum de cheval normal contient environ 2,5 g. de cette substance par litre (11) (15).

Bibliographie

1. J. H. Long F. Gephart, *Amer. Chem. Soc.*, 1908, **30**, 881 et 1312.
2. A. Mayer et F. Terroine, *C.R. Soc. Biol.*, 1907, **62**, 317.
3. O. Porgues et E. Neubauer, *Biochem. Zeitschr.*, 1908, **7**, 152.
4. Hattori, *Biochem. Zeitschr.*, 1921, **119**, 45.
5. Hardy, *Journ. physiol.*, 1905, **33**, 251.
6. Haslam, *Biochem. journ.*, 1913, **7**, 492.
7. Chick. *Biochem. journ.*, 1914, **8**, 404.
8. Hartley, *Brit. journ. exper. Pathol.*, 1915, **6**, 180.
9. M. Machebœuf, *Tèse doctorat Médecine. Paris février*, 1927.
10. J. A. Gardner et H. Gainsborough, *Biochem. journ.*, 1927, **21**, 141.

11. Mac Lean, *Biochem. journ.*, 1914, **8**, 453, et Lecithin and allied substances, 1 *vol.*, *Longman Green et Cie*, Londres 1918.
12. Mlle Le Breton, *Bull. Soc. Chim.*, 1921, **3**, 539.
13. M. P. Lemeland, *Bull. Soc. Chim., Biol.*, 1922, **4**, 300 et 1923, **5**, 110.
14. Deux mémoires plus détaillés sur les faits rapportés ici ont été présentés en Janvier et Février 1929 à la Société de Chimie Biologique ; ils paraîtront prochainement au Bulletin de cette société.
15. On peut trouver une étude historique plus complète de la question des lipides du sérum et du plasma dans : M. A. Machebœuf, *Thèse Doctorat ès Sciences Paris, Déc.*, 1928.

N° 82. — Contribution à l'étude des sols (4e note) : Du classement de leurs fonctions acides;

par J. CLARENS et Mme PÉRON.

(2.5.1929.)

Au cours de ce travail nous aurons à renvoyer le lecteur à trois notes précédemment parues dans le *Bull. de la Soc. chim.*, que nous désignerons par des numéros. [1] Méthode d'étude de la réaction des sols à l'égard des alcalis (4e série, t. **39**, p. 795 ; 1926).

[2] De la relativité de la notion d'alcalinité et d'acidité des sols (4e série, t. **41**, p. 1383; 1927).

[3] Du pouvoir absorbant des sols vis-à-vis de l'ammoniaque (4e série, t. **43**, p. 962; 1928).

Les méthodes de détermination de l'acidité des sols sont très nombreuses. Elles correspondent d'ailleurs à des objets souvent très différents et ne peuvent par conséquent pas conduire à des résultats identiques.

L'une de ces méthodes consiste à traiter le sol par des solutions de baryte ou de chaux et à déterminer la quantité de base fixée. La signification de cette méthode est assez précise : elle donne les fonctions acides dont les sels de Ba ou de Ca ne sont pas décomposés par l'eau. Mais on va trop loin lorsqu'on a la prétention de déterminer ainsi la totalité des fonctions acides. Lorsque, en effet, on ajoute après la saturation, de nouvelles quantités de base, il y a encore fixation, mais fixation seulement partielle, ce qui démontre évidemment, si l'on ne tient pas essentiellement à faire intervenir malgré tout, les phénomènes d'adsorption, l'existence d'autres fonctions acides dont les sels sont partiellement hydrolysés parceque probablement plus solubles que les sels correspondant aux premières fonctions acides.

Pour éviter ces phénomènes d'hydrolyse, la solution la plus simple est de supprimer l'agent hydrolysant en employant des solutions alcooliques, de potasse par exemple.

L'étude de ce procédé fait l'objet principal de la présente note.

Mode opératoire. — On agite un poids donné de terre (1 gr.) avec

toujours un même volume (20 cc.), d'une solution de potasse dans l'alcool à 95°, renfermant des quantités croissantes de cet alcali : par exemple 1 gr. de terre avec 2 cc. d'une solution $n/10$ de potasse dans l'alcool, et 18 cc. d'alcool ; un autre essai avec 1 gr. de terre. 4 cc. de la solution de potasse et 16 cc. d'alcool, etc. On laisse en contact 24 h. avec agitation continue de 6 h. environ. Après quoi on filtre. Sur 10 cc. de liquide filtré on titre l'alcali restant. Le résultat multiplié par 2, donne l'alcali qui n'a pas été fixé par la terre.

Voici les résultats obtenus avec une terre T_7, argileuse, calcaire (6,6 0/0), pauvre en humus.

La première colonne indique en cc. de potasse $n/10$ les quantités d'alcali existant dans les 20 cc. La deuxième colonne indique les quantités restant dans le liquide après agitation :

2	0
3,6	traces
5,5	0.75
7,3	2
9,2	2,9
11,05	3,9

Les résultats sont représentés dans la fig. 1, en portant en abcisses les nombres de la première colonne, et en ordonnées ceux de la seconde.

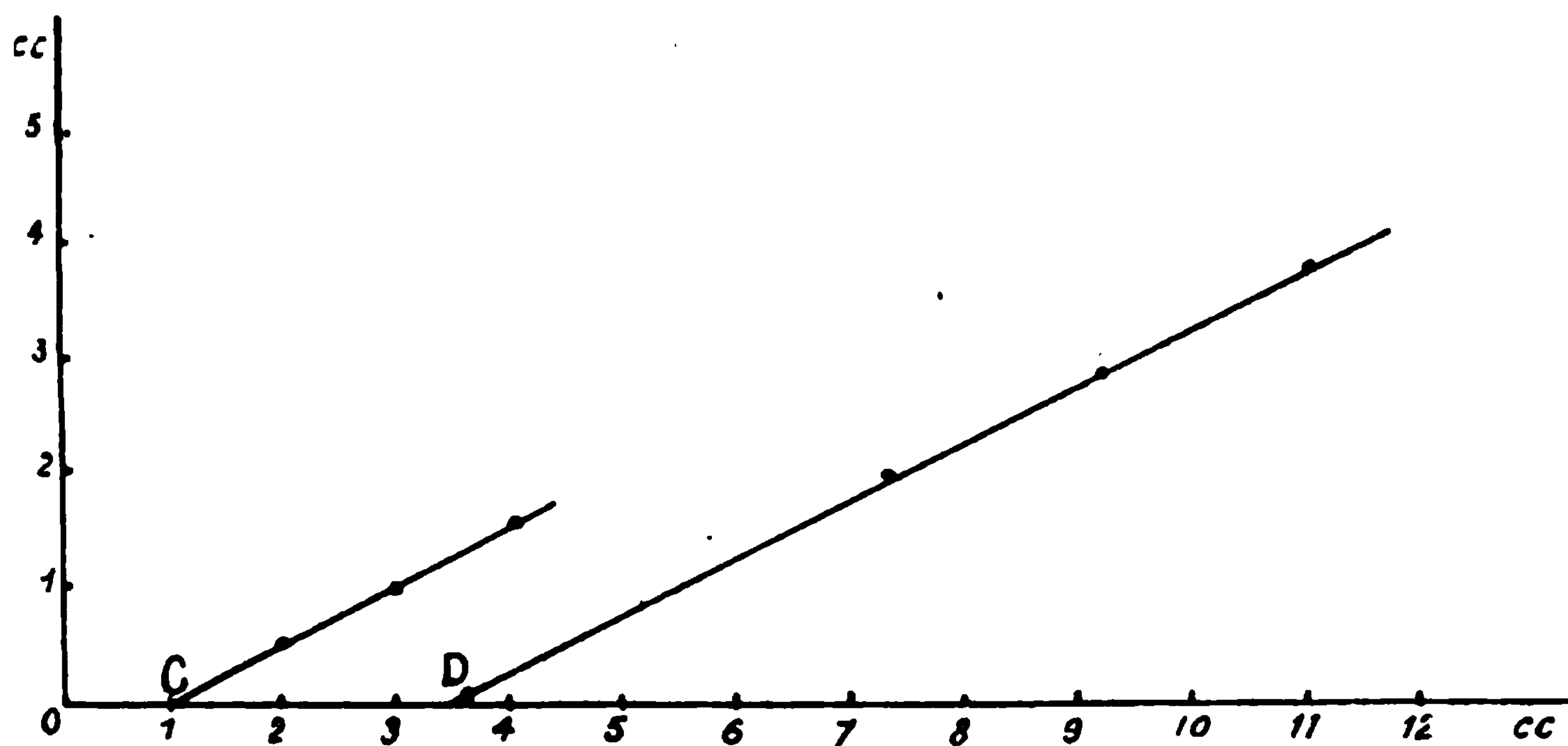


Fig. 1.

On voit que les points dont les ordonnées sont différentes de 0, se trouvent sensiblement sur une droite dont l'intersection au point D. avec l'axe des abscisses (3,6), donnera la quantité de potasse intégralement fixée par la terre, et cette quantité de potasse peut servir de mesure aux fonctions acides existant dans le sol étudié,

et dont les sels de potassium ne sont pas décomposés dans les conditions de l'expérience.

Sur la même figure on a représenté les résultats obtenus absolument dans les mêmes conditions que les précédents, mais en remplaçant la solution de potasse alcoolique par une solution aqueuse $n/10$ de baryte, et l'alcool par de l'eau.

Les résultats sont inscrits dans le tableau suivant, les colonnes ayant la même signification que dans le tableau ci-dessus :

2	0,5
3	0,95
4	1,6

Les points figurant ces résultats se trouvent encore sur une droite qui coupe l'axe des abscisses en un point C, d'abscisse 1,1, indiquant qu'il faut $1^{cc},1$ de baryte $n/10$ pour saturer les fonctions acides subsistant encore dans 1 gr. de terre, et dont les sels de Ba ne sont pas hydrolysés.

Ce dernier mode de détermination de l'acidité des sols vis-à-vis de la baryte a vraisemblablement été employé par Hissink. Nous disons vraisemblablement, car nous ne connaissons les travaux d'Hissink à ce sujet que par une phrase d'un article de G. Barbier (*Ann. de la Sc. Agron.*, 1928, p. 62) : « On ajoute au sol des quantités variables de solution de baryte, employée en excès; on titre « en retour la quantité de baryte restée libre, et à l'aide des dia- « grammes obtenus on calcule en équivalents la quantité de baryte « nécesaire à la saturation. »

Il résulte donc de ces deux séries d'expériences que dans le sol étudié existent encore, malgré la présence d'un excès de calcaire, des fonctions acides dont les sels de Ba ne sont pas décomposés par l'eau, mais le sont par les solutions du sol chargées de CO^2, ou les acides sécrétés par les racines des plantes.

L'étude acidimétrique de ce sol peut d'ailleurs nous fournir d'autres résultats, en opérant sur ce sol lavé à l'acide chlorhydrique puis à l'eau. En recommençant sur le résultat de cette opération les deux déterminations précédentes, nous trouvons qu'il y a fixation, par gramme de terre, de $3^{cc},5$ de baryte $n/10$ et de $5^{cc},1$ de potasse en milieu alcoolique.

Si on admet que le traitement par HCl n'a pas modifié le complexe argilo-siliceux qui constitue l'argile, on voit que les bases déplaçables de la terre T_7 peuvent être évaluées, toujours par gramme de terre, à $3,5 - 1,1 = 2,4$.

On remarquera que l'évaluation des fonctions acides à sels de Ba dissociables par l'eau, n'est pas la même pour la terre primitive que pour la terre lavée à l'acide chlorhydrique : $3,6 - 1,1 = 2,5$ dans le premier cas, et $5,1 - 3,5 = 1,6$ dans le second cas. Une hypothèse vraisemblable est que dans le premier cas une partie des métaux préexistant dans la terre, est remplacée par le potassium. Mais $Ca(OH)^2$, $Mg(OH)^2$.... ne sont pas comme KOH solubles dans l'alcool, de telle sorte que le remplacement de Ca, par exemple, par K, se traduit par une diminution de titre alcalimétrique de la

solution qui surnage la terre, sans que cette diminution indique la saturation de fonctions acides par KOH. Cette réaction ne pouvant se produire dans le cas de la terre préalablement débarrassée de ses bases par HCl, on doit prendre 1,6 pour l'évaluation des fonctions acides de 1 gr. de sol, que n'accuse pas la baryte et qu'accuse la potasse en solution alcoolique.

Il sera toujours bon d'ailleurs, pour la caractérisation d'une argile par ce procédé, de partir d'un point de départ bien défini, par exemple, de faire subir à l'échantillon étudié le traitement classique (Gedroïz) par HCl $n/20$, suivi de lavages répétés à l'eau distillée. Il ne faut pas oublier en effet que cette échelle des fonctions acides n'a rien d'absolu [2]. En particulier nous avons montré [3] que la fixation de base par le sol dépend, d'une façon manifeste, des radicaux acides substitués aux oxhydryles du complexe argilo-siliceux.

On peut encore au même point de vue, avoir d'autres renseignements sur la terre étudiée. En appliquant à cette terre lavée à HCl, la méthode de Hutchinson dans sa forme habituelle, on trouve que 1 gr. de terre fixe une quantité de chaux équivalente à 1 cc. d'une solution alcaline $n/10$. Les bases déplaçables de la terre évaluées avec la même unité, faisant 2,4, il y aurait encore pour l'épuisement de cette terre par l'eau chargée de CO^2 dans les conditions d'application de la méthode Hutchinson, une marge de : $2{,}4 - 1 = 1{,}4$ de bases. Il est vrai que les résultats obtenus par la méthode Hutchinson dépendent notablement des conditions d'application de cette méthode et n'ont par suite pas de signification bien précise.

Sur l'échantillon lavé à HCl on peut aussi déterminer la quantité de bases fixées par 1 gr. de terre en présence des produits acides analogues aux acides humiques, résultant de l'oxydation de l'hydroquinone [1]. Nous avons trouvé 2,6, c'est-à-dire sensiblement la quantité de bases déplaçables existant dans T_7. Il peut sembler paradoxal en comparant ce résultat à celui obtenu par la méthode Hutchinson, que des acides analogues aux acides humiques ne puissent pas tirer d'un sol autant que l'eau chargée de CO^2. Le paradoxe n'est qu'apparent car comme nous l'avons déjà dit, la substitution dans l'argile, de radicaux d'acides humiques aux oxhydryles, augmente considérablement son pouvoir de fixation pour les bases.

On voit qu'elles indications on peut retirer de ces faits au point de vue pratique pour l'application des engrais organiques. Sur une terre pauvre en potasse par exemple, l'application d'une quantité insuffisante d'engrais organique diminuera l'assimilabilité de cet élément par les plantes et pourra avoir de mauvais résultats si on ne la complète pas par un apport convenable d'engrais potassiques.

Il est d'usage pour définir l'état acidimétrique d'une terre, d'introduire une demi-douzaine de coefficients qui ne simplifient pas la question. Il est préférable d'en donner une représentation géométrique qui aura au moins le mérite de la simplicité.

Sur une droite, à partir d'une origine O qui représentera l'état initial de la terre lavée à HCl puis à l'eau, nous représenterons les fonctions acides en utilisant a convention faite pour la figure 1 : 1 cm. par cc. de solution alcaline $n/10$ équivalente. Nous avons

pour la terre considérée la fig. 2, sur laquelle les segments : OA=1 ; OB=2,6; OC=3,5; OD=5,1 : précisent la gamme des fonctions acides dont l'argile de cette terre est le support. Le point représentatif de l'état actuel de cette terre, x, est tel que $Ox=2,1$.



Fig. 2.

On voit que la marge des bases déplaçables est assez étendue, mais on voit aussi, le point x coïncidant sensiblemenl avec le point B, que l'apport d'engrais organiques en quantité modérée sur cette terre devra être complété par des apports d'engrais potassiques, même si dans la marge OB existaient des quantités notables de potasse.

Prenons l'exemple d'une autre terre, T_A (fig. 3), terre argileuse, non calcaire, renfermant des quantités notables d'humus (les solu-



Fig. 3.

tions ammoniacales sont colorées en brun assez foncé). Elle n'a pas été traitée par HCl $n/20$, de telle sorte que le point O ne peut être marqué. Nous prendrons comme origine le point x représentant l'état actuel de la terre. Par la méthode Hutchinson elle fixe. toujours par gr. de terre, une quantité d'alcali de $0^{cc},45$. (En présence d'hydroquinone elle fixe, à peu près intégralement $0^{cc},5$ d'alcali $n/10$. En présence de solution aqueuse de baryte $3^{cc},7$, et en présence de potasse alcoolique 7 cc. Cette figuration géométrique suggère les réflexions suivantes :

1° Gamme étendue (7–3,7) des fonctions acides à sels de potassium hydrolysables.

2° Nécessité d'apports de calcaire ou mieux de chaux, suffisants pour porter le point x entre B et C, à une distance suffisaute de B pour parer à la décalcification au moins pendant un an. On fera les choses largement surtout si on emploie du calcaire dont une partie peut être inactive et en tous cas d'une action assez lente. Mais il n'y a pas intérêt à trop se rapprocher de C auquel on ne peut arriver (voir l'exemple précédent d'une terre renfermant 6 0/0 de calcaire et pour laquelle le point x est de 1,1 au-dessous de C). Il sera évidemment utile de rechercher la potasse dans les bases déplaçables et d'essayer des engrais potassiques si elle n'y est pas très abondante, car elle ne sera mobilisable que par déplacement par Ca, toujours lent dans les conditions habituelles.

3° On remarquera aussi le voisinage des points A et B, qui tient évidemment à ce que l'argile dans son état actuel est saturée de

radicaux organiques; l'action de CO^2 dans les conditions d'application de la méthode Hutchinson est sensiblement égale à l'action des produits acides provenant de l'oxydation de l'hydroquinone.

On voit que ces notions pourront rendre des services soit pour la caractérisation des argiles et leur comparaison, soit, à un point de vue plus pratique, pour l'évaluation des besoius en chaux d'un sol.

L'étude acidimétrique du sol à ces différents points de vue, répétée tous les ans, donnera à cet égard des indications utiles.

N° 83. — Contribution à l'étude des sols (5e note) : des bases déplaçables; par J. CLARENS et Mme PÉRON.

(23.5.1929)

Dans le mémoire précédent, nous avons montré comment on pouvait mettre en évidence l'existence de fonctions acides donnant avec la baryte des sels décomposables par l'eau, et aussi évaluer ces fonctions acides.

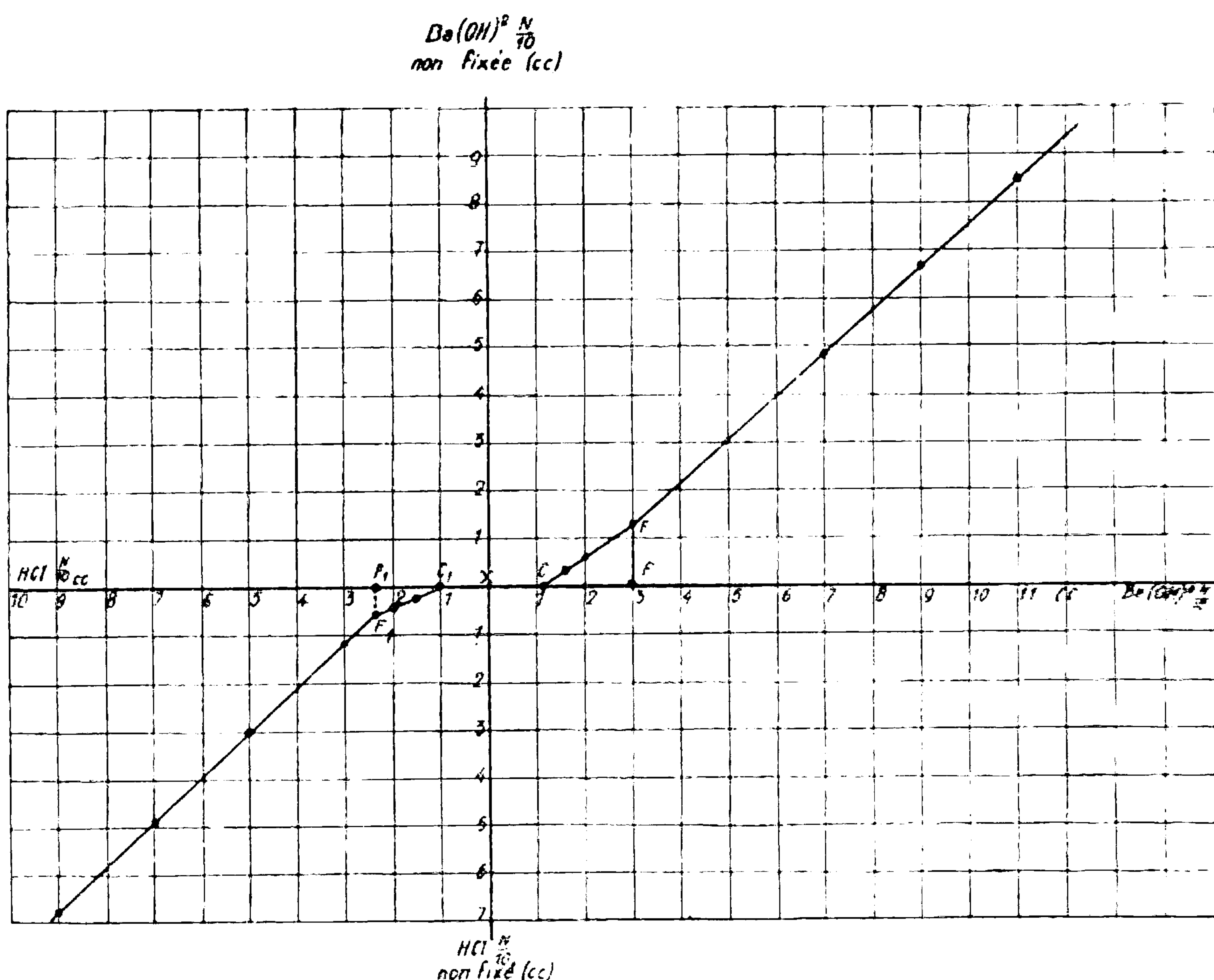
Le principe de la méthode consiste à opérer en milieu alcoolique pour supprimer l'action décomposante de l'eau. Au cours de cette note il a été fait allusion, d'une façon forcément sommaire, à l'emploi de solutions de baryte pour l'évaluation de l'acidité des sols. Ce dernier procédé conduit à un autre mode d'évalution des fonctions acides. Si, en effet, on emploie le mode de représentation des résultats indiqué dans la note précitée (on porte en abscisses en cc. les quantités de baryte $n/10$ en expérience, en ordonnées, avec la même unité, celles non fixées par la terre), on constate comme cela nous est arrivé dans tous les cas semblables, que les points représentatifs des équilibres obtenus se trouvent sur des segments rectilignes, dont le coefficient angulaire varie de l'un à l'autre.

Dans la figure ci-jointe, on a représenté les résultats relatifs à une terre non calcaire (voir pour les détails des opérations la précédente note). On y voit que jusqu'à 1 cc, 1 de baryte $n/10$, il y a fixation intégrale par la terre de la baryte employée. De 1 cc, 1 à 3 cc. la fixation n'est que partielle.

Le diagramme obtenu comprend trois segments : l'un de coefficient angulaire nul, raccordé, au point C d'abscisse 1,1, à un deuxième segment faisant avec l'axe des abscisses un certain angle, et se raccordant en un point F d'abscisse 3, àun troisième segment de coefficient angulaire plus grand que celui du précédent et très voisin de 1, ce qui indique que pour les points de ce dernier segment, la baryte ajoutée n'est plus fixée même partiellement par la terre.

Donc, jusqu'à 1 cc, 1 de baryte dans les 20 cc. de liquide surnageant la terre, la baryte est intégralement fixée. A partir de cette quantité, et jusqu'à 3 cc. la fixation n'est que partielle. A partir de 3 cc. elle est nulle.

Il semble évident que dans la terre en question il existe des fonctions acides qu'on peut évaluer par 1,1, dont les sels de Baryum



sont indécomposables par l'eau. Ces fonctions saturées, il en subsiste encore, mais dont les sels de Baryum sont hydrolysés, cette hydrolyse dépendant de la force de ces fonctions acides, et aussi et surtout de la solubilité des sels correspondants. On peut les évaluer évidemment par la quantité de baryte fixée au moment où, dans le segment suivant, la variation brusque de coefficient angulaire montre qu'on passe à une autre catégorie de sels, correspondant à d'autres fonctions acides, de force pratiquement nulle ici, puisque le coefficient angulaire du segment correspondant est égal à 1.

Donc, résultat de ces déterminations : Pour un gramme de sol : fonctions acides à sels de baryum non décomposables par l'eau parce que vraisemblablement très peu solubles : 1,1 — fonctions acides de force plus faible ou à sels de baryum plus solubles, correspondant à 3 (baryte en expérience) moins 1,3 (baryte restant dans la solution) — 1,1 = 0,6.

Il ne faut pas s'attendre, nous l'avons déjà signalé, à ce que ce mode d'évaluation conduise aux mêmes résultats que ceux obtenus par la potasse en milieu alcoolique, puisque la force des fonctions acides dépend évidemment de la composition du complexe alumino-silicique qui leur sert de support (nature des radicaux acides et des bases existant déjà dans ce complexe); et la solubilité des sels de ces fonctions acides dépend de la nature des bases de ces sels et de celle du milieu, eau ou alcool, — et ces conditions sont différentes dans les deux cas.

La présente note a pour but de montrer que par des procédés analo-

gues on peut arriver à un classement des fonctions acides déjà saturées par des bases dans la terre étudiée, par un mode opératoire identique, en remplaçant la solution $n/10$ de baryte par une solution $n/10$ d'HCl par exemple. Pour éviter des redites nous ne reviendrons pas sur les détails de ce mode opératoire. Voici tout de suite les résultats obtenus, toujours avec la terre qui a servi aux déterminations déjà portées sur la figure ci-jointe :

1re colonne : en cc. de liqueur $n/10$ la quantité d'acide chlorhydrique mise dans 20 cc. du liquide surnageant la terre (1 gr.).

2e colonne : toujours en cc. de liqueur $n/10$, l'acide chlorhydrique restant dans la solution, les titrages étant faits avec l'hélianthine comme indicateur.

1	0	5	2,9
1,5	0,25	7	4,8
2	0,4	9	6,7
3	1,1		

Nous représentons les résultats sur la même figure en portant les quantités d'HCl en cc., à gauche du point X représentant l'état actuel de la terre, et les quantités d'HCl $n/10$ non fixées en ordonnées, mais au-dessous de la ligne des abscisses.

On voit que la ligne obtenue a la même allure que celle donnée par la baryte. Il y a un premier coude au point C_1 d'abscisse 1, où la ligne quitte l'horizontale, et un deuxième au point F_1, d'abscisse 2,4, d'ordonnée 0,6.

Ces résultats peuvent se traduire de la façon suivante : dans les fonctions acides déjà saturées par des bases, il en existe un groupe, qu'on peut évaluer par 1, dont la force est négligeable par rapport à celle de HCl, et dont les sels se comportent, vis-à-vis de ce dernier acide et à l'orangé, comme des bases ; puis un deuxième groupe pour lequel il y a partage de la base entre ces fonctions acides et l'acide chlorhydrique; et enfin d'autres fonctions acides pour lesquelles le partage est nettement favorable à ces fonctions acides, le coefficient angulaire du segment correspondant étant très voisin de 1.

En évaluant les fonctions acides comme il a été fait plus haut, mais cette fois par l'acide chlorhydrique employé pour remplacer dans la terre un équivalent de métal par H, le 1er groupe s'évaluera par $XC_1 = 1$; le 2e par $(Xf_1 - f_1F_1) - XC_1$, c'est-à-dire $(2,4 - 0,6) - 1 = 0,8$.

Nous avons comparé les résultats obtenus sur quelques échantillons par cette méthode avec ceux obtenus (voir précédente note), en saturant par la baryte la terre avant et après traitement avec HCl $n/20$ (3 litres, durée de lavage 2 heures environ), suivi de lavage à l'eau, et nous avons obtenu très sensiblement le groupe correspondant au segment XC_1.

Il a été vérifié aussi que les résultats, rapportés toujours à 1 gr, étaient les mêmes en opérant dans les mêmes conditions sur 2 gr. de terre au lieu de 1 gr., ce qui montre bien que ces résultats correspondent à une propriété définie de la terre en expérience.

On voit tout de suite l'avantage que présente l'emploi de réactifs à concentration d'abord très faible puis croissant régulièrement. On saisit nettement l'action progressive de ces réactifs et une anomalie dans l'aliure du diagramme implique et révèle une altération de l'échantillon.

On constate par exemple quelquefois en traitant par des doses croissantes de baryte un échantillon de terre laissée longtemps en contact avec HCl $n/20$, puis lavée, que, à un certain coude, d'abscisse grande, le coefficient angulaire du nouveau segment, au lieu de croître diminue; c'est que l'alcali détermine une attaque profonde de la terre au lieu de simples phénomènes de neutralisation. A partir de ce moment les résultats n'ont plus aucune signification, mais on en est prévenu.

L'argile, du fait de la complexité de sa constitution, est, au point de vue chimique, quelque chose de très mobile et de très souple, en perpétuel état de changement. Ces changements il y a intérêt à les suivre, mais on ne peut obtenir ce résultat par l'emploi de réactifs dont le 1er effet est de démolir l'édifice complexe et fragile que constitue l'argile. On devrait essayer d'établir sa physiologie car jusqu'à présent on n'a guère fait que de l'anatomie. La méthode d'étude que nous proposons dans cette note et dans les précédentes est une tentative pour arriver à ce résultat.

Nº 84. — Dosage du manganèse et du fer par titrages successifs à l'aide du permanganate; par J. TELETOFF et Mme N. ANDRONIKOFF

(30.3.1929).

Le dosage du manganèse en présence de fer et d'acide phosphorique est une question intéressante et assez importante. Quoiqu'il existe un grand nombre de méthodes différentes, ce problème est loin d'être définitivement résolu. Nous n'avons pas l'intention de soumettre à la critique ces différentes méthodes au point de vue de leurs avantages ou désavantages. Pour doser le manganèse en présence du fer et de l'acide phosphorique l'un de nous s'est servi depuis plusieurs années de la méthode de Carnot (1) Jannasch (2) légèrement modifiée. Il s'agit de précipiter la solution contenant le manganèse, le fer et l'acide phosphorique par la soude caustique au lieu d'ammoniaque et d'ajouter ensuite du peroxyde d'hydrogène à 30 0/0. Dans ces conditions, décrites en détail ci-dessous, on obtient de bons résultats et les objections de Fridheim (3) sont ainsi écartées.

En faisant bouillir le produit de la réaction on retient en solution la totalité d'acide phosphorique que l'on peut séparer par filtration

(1) CARNOT, *Bull. de la Soc. Chem. de Paris*, (3) t. 1; p. 275 (1889) et *Zeit. f. anal. Chemie*, t. 29; p. 337 (1890).
(2) JANNASCH, *Prakt. Zeitz. f.* et *Gewichtsanal.* (1890) an.
(3) FRIDHEIM. *Z. f. anal. Chemie*, t. 38; p. 681. (1892).

et doser dans la liqueur filtrée par une des méthodes habituelles ; le fer se trouve précipité sous forme d'hydrate ferrique et le manganèse sous forme de peroxyde hydraté. En suite, l'analyse s'effectue non pas par les méthodes gravimétriques, mais volumétriquement ; pour cela le précipité filtré est lavé à l'eau chaude, le peroxyde de manganèse hydraté, qui s'y trouve, est dosé comme d'habitude en employant l'acide oxalique et le permanganate de potassium suivant la méthode volumétrique de Frésénius et Wahll modifiée par Mohr (4).

Une très intéressante méthode de dosage volumétrique du fer (2) préalablement réduit à l'état ferreux, en le faisant passer à travers une couche de cadmium électrolytique (5) étant publiée, nous avons cru possible et intéressant de combiner ces deux méthodes de façon à pouvoir doser simultanément le manganèse et le fer dans la même solution par titrages successifs à l'aide du permanganate.

La marche de cette analyse est la suivante : on précipite l'hydrate ferrique et le peroxyde de manganèse hydraté dans une solution contenant les sels ferriques et manganeux à l'aide de la soude caustique et du peroxyde d'hydrogène. Le précipité filtré et bien lavé est traité comme d'habitude par une solution titrée d'acide oxalique en ajoutant de l'acide sulfurique : l'excès d'acide oxalique, échappé à l'oxydation, est titré à l'aide du permanganate. On a ainsi la quantité de manganèse.

Cette opération terminée on fait passer la solution contenant les ions ferriques, les ions manganeux et un certain excès d'acide sulfurique libre à travers une couche de cadmium électrolytique, ce qui a pour effet une transformation complète des ions ferriques en ions ferreux à condition que le passage soit suffisament lent.

Ceci fait on lave à l'eau chaude la couche de cadmium et les liqueurs réunies sont titrées de nouveau à l'aide du permanganate. On a ainsi la quantité de fer.

De nombreuses expériences on montré que cette méthode donne des résultats positifs. L'analyse dure relativement peu de temps et on peut effectuer simultanément un grand nombre d'analyses.

Partie expérimentale.

Nous nous sommes servis pour l'analyse des solutions de chlorure de manganèse et d'azotate de fer (produits Kahlbaum 3. cl). Ces solutions types ont été analysées par différentes méthodes et pour chaque essai on a employé un nombre déterminé de centimètres cubes de chaque solution.

Dans les tableaux ci-joints, les concentrations sont partout indiquées en molécule-grammes de MnO et de Fe^2O^3.

En indiquant les nombres des centimètres cubes des solutions

(4) Treadvel, *Cours anal. Chemie*, vol. II, livre II, 94-95 (1927).
(5) Treadwel, *Cours anal. Chemie*, page 105.
(6) *Z. anal. Ch.*, t. 31 ; p. 76 (1892). *J. amer chem. Soc.*, t. 17 ; p. 747 (1895). *Helv. Chem. Acta*, t. 4 ; p. 551 (1921).

mises en œuvre, nous employons les symboles Mn et Fe à la place des formules $MnCl^2$ et $Fe(NO^3)^3$.

Détermination du manganèse. — On verse dans un gobelet de 200 cc. de capacité un volume déterminé de la solution à analyser qu'on dilue avec de l'eau jusqu'au volume de 100 c.cm.; on ajoute 10-12 cc. d'une solution de NaOH à 12 0/0 et on y verse goutte à goutte 1-1 1/2 cm. d'eau oxygénée à 30 0/0. On fait bouillir le liquide avec le précipité pendant 30-40 minutes, après quoi un précipité bien formé se dépose au fond du vase. Le précipité ainsi obtenu est filtré et soigneusement lavé à l'eau chaude.

Ensuite on transporte le filtre contenant le précipité qui est un mélange de Fe^2O^3 et MnO^2 dans un gobelet de 150-200 cc. de capacité, on y verse un volume déterminé d'une solution d'acide oxalique V. *n*/10, on ajoute 15 cc. d'acide sulfurique (1 : 4) et l'on chauffe jusqu'à dissolution complète du précipité, on sépare par filtration les débris du filtre et l'on porte à 150 cc. le volume de la liqueur filtrée et des eaux de lavages réunies.

La liqueur encore chaude est titrée à l'aide d'une solution de $KMnO^4$ *n*/50. On trouve ainsi la teneur en manganèse.

Les résultats des analyses sont réunis dans le tableau suivant :

		$H^2C^2O^4$ *n*/10	$KMnO^4$ *n*/50	$H^2C^2O^4$ *n*/10 oxydé par MnO^2	MnO trouvé	MnO calculé
	cc	cc	cc	cc	gr	gr
MnO 0,0495 G. M...	10	15	25,6	9,88	0,03502	0,03500
— — — ...	5	10	25,35	4,93	0,01748	0,01750
MnO 0,0211 G. M...	10	10	29,0	4,2	0,01489	0,01490
— — — ...	3	5	18,7	1,26	0,00447	0,00446

Détermination simultanée du manganèse et du fer. — On verse dans un verre de 400 cc. de capacité un volume déterminé d'une solution type, contenant Mn et Fe et on opère exactement comme il vient d'être décrit. Après avoir titré l'acide oxalique, échappé à la réaction à l'aide de $KMnO^4$, la liqueur légèrement rose, contenant Mn et Fe et de l'acide sulfurique libre, est filtrée à travers une couche de cadmium électrolytique. La préparation du cadmium et toute cette opération a été exécutée exactement d'après Treadwell (1) ; nous avons cependant légèrement modifié le mode de filtration : la filtration a été faite à la trompe, ce qui a permis de mettre dans le tube à filtrer une couche assez compacte du cadmium électrolytique. La filtration était réglée de telle sorte que la liqueur passait goutte à goutte. Quand tout le liquide fut passé il suffit de laver le cadmium 4-5 fois avec de l'eau distillée pour le débarrasser complètement de la liqueur filtrée.

De nombreuses expériences ont montré qu'une seule filtration à

(7) Treadwel, *L. cit.*, p. 94-95.

travers une couche de cadmium est parfaitement suffisante pour que Fe^{+++} soit totalement transformé en Fe^{++}. La liqueur filtrée est titrée dans le récipient même à l'aide d'une solution de $KMnO^4$ $n/50$. Les mélanges suivants ont été analysés :

Pour les mélanges (1), (2), (3) ou (4), on s'est servi de solutions contenant.............. MnO 0,04938 M.G. et Fe 0,0165 M.G.
pour les mélanges (5)... MnO 0.0210 M.G. et Fe 0.0119 M.G.

(1) Mn 5 cc. + Fe 25 cc.
(2) Mn 10 cc. + Fe 25 cc.
(3) Mn 5 cc. + Fe 10 cc.
(4) Mn 5 cc. + Fe 10 cc.
(5) Mn 5 cc. + Fe 25 cc.

Résultats des dosages de manganèse.

	$H^2C^2O^4$ $n/10$	$KMnO^4$ $n/50$	$H^2C^2O^4$ $n/10$ oxydé par MnO^2	MnO trouvé	MnO calculé
	cc	cc	cc	gr	gr
1	10	25,30	4,94	0,01750	0,01751
	15	25,65	9,87	0,03498	0,03500
	10	25,35	4,93	0,01746	0,01751
	10	25,25	4,95	0,01751	0,01751
	5	14,55	2,01	0,00741	0,00745

Résultats des dosages du fer.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
$KMnO^4$ $n/50$ cc....	41,25	41,26	16,55	16,52	29,73
Trouvé Fe^2O^3 gr..	0,06589	0,06591	0,02643	0,02639	0,0475

Calculé Fe^2O^3 pour (1) et (2), 0,06593; pour (3) et (4), 0,02637, et pour (5), 0,0475.

Les dosages de manganèse au moyen de cette méthode ainsi que les dosages simultanés de manganèse et de fer donnant des résultats coïncidant entre eux, on peut espérer que la méthode pourra trouver des applications. Nos travaux ultérieurs ont démontré que cette méthode est applicable au dosage simultané du manganèse et du fer non seulement en présence d'acide phosphorique mais aussi en présence d'aluminium.

Les nouveaux résultats vont être publiés prochainement.

Chaire de recherches en Chimie Inorganique
Institut d'Agriculture et de Sylviculture à Kharkoff.

N° 85. — Identification du plomb sous une forme quelconque par trois test, microcristallins, successifs; par M. Georges DENIGÈS.

(7.5.1929.)

En 1919 (1), j'ai fait connaître un moyen d'application très facile et d'ordre microchimique, pour amener les moindres traces de plomb, libre ou combiné, à l'état d'iodure cristallisé, d'emblée, sous l'aspect bien connu et caractéristique de lamelles hexagonales, de couleur jaune.

Les réactifs employés, pour arriver à ce résultat, étaient l'iodure et le bromure de potassium à 20 0/0 et, accessoirement, l'acide sulfurique en solution aqueuse au dixième, en volume.

Reprenant, récemment, cette question, j'ai constaté qu'en portant à 50 0/0 (50 grammes de sel dissous dans suffisamment d'eau pour obtenir 100 cc. de liquide) la concentration des deux premiers réactifs, on pouvait amener le plomb, quelle qu'en fût la combinaison, d'abord à l'état de bromure cristallisé sous forme de lamelles hexagonales incolores, puis d'iodure double de plomb et de potassium sous l'aspect d'aiguilles prismatiques, le plus souvent groupées et divergeant d'un centre; enfin, de lamelles hexagonales jaunes d'iodure de plomb. On réalise, ainsi, trois test micro-cristallins dont l'ensemble permet d'identifier le plomb avec une absolue certitude.

De plus, cette nouvelle méthode a, sur celle que j'avais précédemment fait connaître, l'avantage d'unifier la technique en ce sens qu'elle comporte moins de variantes, suivant la nature de la combinaison plombique essayée.

Voici le mode opératoire auquel je me suis arrêté.

Mettre, sur une lame de verre, une parcelle, de masse extrêmement faible ($0^{mgr},1$ environ) — ne dépassant pas, tout au plus, le volume d'un petit grain de sable — et, autant que possible, réduite en poudre très fine, de la combinaison plombique, soluble ou insoluble dans l'eau (sauf le cas du sulfure qui sera examiné plus loin) qu'on doit soumettre à l'essai (2).

La délayer, en l'écrasant, s'il y a lieu, à l'aide d'un agitateur de verre, dans une gouttelette de solution de bromure de potassium à 50 0/0. Porter, au centre de la préparation, l'extrémité de l'effilure d'un agitateur de verre préalablement plongée d'une longueur d'un centimètre, environ, dans de l'acide sulfurique dilué au dixième. (Cette effilure devra être cylindrique et non étirée en pointe aiguë; sa longueur sera, au moins, de 2 centimètres et son diamètre de 1 millimètre à 1 millimètre et demi.)

(1) G. Denigès, *Bulletin Soc. Pharm. de Bordeaux*, 1919, p. 129.

(2) S'il s'agit d'une solution, on en évapore, sur une lame de verre, une gouttelette extrêmement réduite et on traite le résidu, comme dans le cas général (action successive de BrK, eau; IK et eau).

On peut même opérer directement sur cette gouttelette non évaporée.

Homogénéiser, encore, en se servant du même agitateur, la préparation qui s'éclaircit généralement (3) après cette opération et au centre de laquelle on porte — sans agiter cette fois — une gouttelette d'eau de l'importance, *au moins*, de la première (celle de BrK) et on laisse diffuser.

En l'examinant alors, au microscope, sans couvrir d'une lamelle — c'est-à-dire à un grossissement ne dépassant pas 250 diamètres — on l'aperçoit bientôt garnie de lamelles hexagonales, incolores, de bromure de plomb provenant de la dissociation hydrique du bromure double de plomb et de potassium, soluble dans un excès de BrK, qui avait d'abord pris naissance.

Ce résultat obtenu, une gouttelette d'iodure de potassium à 50 0/0 est mise en contact avec le centre du liquide qu'on vient de regarder et on laisse, de nouveau, diffuser.

Au bout de quelques instants, l'examen microscopique, pratiqué toujours sans lamelle, montrera, — parsemant les champs examinés — des faisceaux ou des oursins aiguillés, devenant de plus en plus nombreux, formés d'iodure double de plomb et de potassium.

Enfin, aux extrémités d'un même diamètre de la préparation, on dépose deux fines gouttelettes d'eau qui, pénétrant latéralement et lentement, par diffusion, dans le liquide ambiant, déterminent des traînées jaunes formées de nombreuses lamelles hexagonales, de dimensions variées, d'iodure de plomb résultant de la dissociation hydrique de l'iodure double.

Les oxydes de plomb : litharge ou massicot, minium, bioxyde de plomb; les phosphates; arséniates; chromates; molybdates; le sulfate; le borate; le carbonate ; le chlorure; l'oxychlorure ; le bromure; l'iodure lui-même et, en général toute autre combinaison soluble ou insoluble du plomb (sauf le sulfure) sont justiciables de ce traitement.

Dans le cas du sulfure, on délaie la prise d'essai dans une gouttelette d'acide chlorhydrique; on évapore à siccité, à une douce chaleur; on recommence une seconde fois ce traitement puis le résidu sec final est traité suivant la technique générale, précédemment indiquée, mais en ayant soin de mettre la première gouttelette d'eau dissociante en contact latéral et non central avec la préparation puis de déposer, ensuite, la gouttelette d'iodure de potassium, à 50 0/0, à l'extrémité opposée à celle où aura, précédemment, agi la gouttelette d'eau.

Quant à la seconde gouttelette d'eau, devant amener la dissociation des aiguilles d'iodure double, on la mettra, ensuite, en contact latéral avec celle de l'iodure de potassium à 50 0/0 dans laquelle elle pénétrera lentement, par diffusion.

Cette variante (contact latéral de IK et de H^2O) est aussi à conseiller, de préférence, dans le cas des combinaisons plombiques solubles.

(3) Il est bon, même, que cet éclaircissement ne soit pas complet et qu'un léger trouble persiste dans le liquide, après son mélange avec l'acide sulfurique dilué.

Dans tous les cas, le mélange préalable avec une très fine gouttelette d'acide sulfurique au dixième ne doit pas être oublié.

Le plomb en nature (très fines ràclures) sera préalablement transformé en azotate, sur la lame de verre même, par l'action, à chaud, d'une gouttelette d'acide azotique.

Celle-ci ayant tendance à s'étaler, on la maintiendra sur une faible surface (5 à 6 millimètres de diamètre) en pratiquant le chauffage avec une toute petite flamme — celle d'une lampe à essence, par exemple — qu'on promènera sur une zone circulaire autour de la préparation et à peu près tangentiellement à cette zone, inférieurement.

L'action de l'acide nitrique pourra être renouvelée une seconde fois de la même façon.

Le résidu final, après dessiccation, sera traité comme dans le cas du sulfure.

Enfin, en ce qui concerne le sulfate de plomb — justiciable de la technique générale, connue cela a été signalé plus haut — si l'on veut se contenter de deux test micro-chimiques, seulement, il suffira de délayer, tout d'abord, la parcelle de produit dans une fine gouttelette d'acide sulfurique au dixième puis de déposer, sur le mélange, une gouttelette un peu plus importante de solution d'iodure de potassium à 50 0/0. Très rapidement, apparaissent des groupements aiguillés divers, le plus souvent avec l'aspect d'oursins ou d'aigrettes, d'iodure double, qui augmentent très vite en nombre et en dimensions.

Deux gouttelettes d'eau, mises en contact latéral, aux extrémités d'un même diamètre, avec la préparation, déterminent aussitôt l'apparition de lamelles hexagonales jaunes d'iodure de plomb.

Lorsque ces diverses préparations se dessèchent, la teinte jaune disparaît et les aiguilles d'iodure double se reconstituent, plus volumineuses même que lors de leur formation première. Elles se décomposent de nouveau, par addition d'eau, en régénérant l'iodure hexagonal jaune.

AVIS AUX SOCIÉTAIRES

En raison de l'incendie survenue à l'imprimerie du *Bulletin*, la 2[e] partie de la Table annuelle paraîtra avec le numéro 9 (Octobre 1929).

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 12 JUILLET 1929

Présidence de M. DELÉPINE, *président.*

Assemblée générale.

1° M. DETŒUF est nommé trésorier.
2° M. FOSSE est nommé membre du Conseil.

Séance ordinaire.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. Francisco CIGNOLI, Jules COCSET.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Léon ANDREASSOV, assistant à l'Institut de l'Instruction publique, 23, rue Klotchkowskaja à Kharkoff (Ukraine), présenté par MM. G. GABEL et J. GUINSBOURG.
M. Henryk SZANEER, Dr en pharmacie, à Przemysl (Pologne), présenté par MM. D. BARDAN et Al. MIRONESCO.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Recherches relatives à l'action des dérivés organomagnésiens sur quelques dialcoylamines grasses, thèse de doctorat de Mlle M. MONTAGNE.

Un pli cacheté a été déposé par M. PALFROY et Mlle DUBOC à la date du 12 juillet 1929.

M. le Président informe que la Société a reçu, à l'occasion du décès de Charles MOUREU les condoléances : du Congrès des chimistes polonais et de la Société chimique de Pologne, de M. Tchitchibabine, de la Chemical Society de Londres, de M. R. Nasini, de l'Association italienne de Chimie, de notre Section de Nancy et de notre Section de Lyon.

Recherches dans la série des diphényl-indènes.

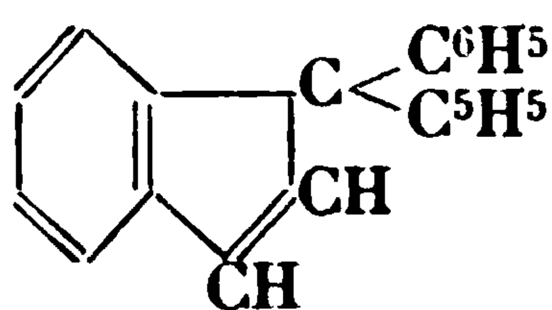
M. GAGNON décrit la préparation du 1.1-diphénylindène, le seul resté encore inconnu parmi les quatre indènes diphénylés, sur le

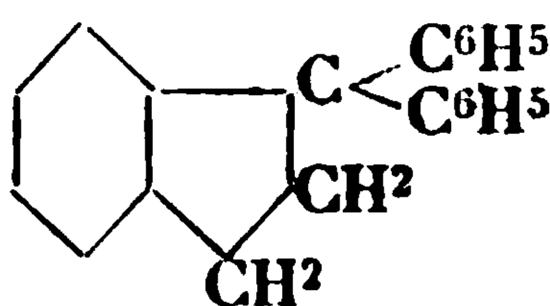
noyau pentagonal que prévoit la théorie, les trois connus à ce jour étant le 2.3-diphénylindène (1), le 1.2-diphénylindène (2), le 1.3-diphénylindène (3).

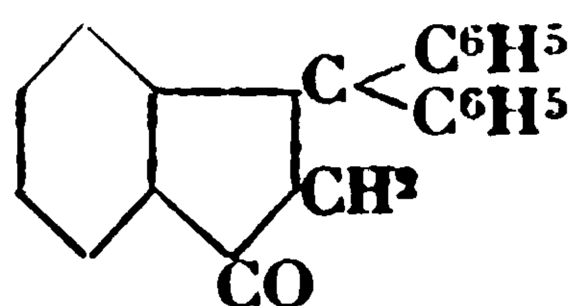
Les formules de constitution de ces trois hydrocarbures sont bien établies d'après leurs modes de formation et les dérivés qu'ils donnent.

Il a préparé également l'hydrocarbure saturé correspondant : le 1.1-diphényl-hydrindène.

La matière première utilisée est la γ.γ-diphényl-α-hydrindone (4), obtenue par condensation de l'acide triphénylpropionique sur lui-même en présence d'acide sulfurique.







L'existence d'un groupement CH^2 dans cette dernière fut mise en évidence par action de la benzaldéhyde qui fournit deux dérivés benzylidéniques isomères. Quant au groupement CO, il a été caractérisé par transformation en hydrazone, en azine, semicarbazone et oxime.

Cette dernière est assez difficile à hydrogéner, cependant, par réduction brutale au moyen de l'alcool absolu et du sodium, elle fournit la γ.γ-diphényl-α-hydrindylamine qui peut être facilement caractérisée par transformation en dérivé acétylé, benzoylé et benzylidénique. La base se combine également à l'iodure de méthyle et donne directement le sel d'ammonium quaternaire correspondant.

C'est par action de la chaleur sur ce sel d'ammonium que se fait le passage au 1.1-diphénylindène.

L'hydrocarbure ainsi obtenu est solide et blanc. Il possède bien une double liaison éthylénique puisqu'il fixe du brome pour donner un dibromure. Celui-ci est stable vis-à-vis de l'alcool, à l'ébullition, mais, traité par le méthylate de sodium, il perd une molécule d'acide bromhydrique et donne naissance à un bromodiphénylindène ; enfin réduit par le fer et l'acide acétique, le dibromure régénère le 1.1-diphénylindène.

Le second hydrocarbure, le 1.1-diphénylhydrindène, résulte de l'hydrogénation du premier, soit au moyen du sodium en présence d'alcool absolu, soit par voie catalytique; dans ce dernier cas, le catalyseur employé a été le noir de platine. Mais on peut aussi le préparer à partir de la γ.γ-diphényl-α-hydrindone, en utilisant la

(1) J. Shiele et P. Rugli, *Ann. der Chem.*, 1912, t. 393, p. 68.

(2) Alex. Orékhoff, *D. ch. G.*, 1914, t. 47, p. 94; *Bull. Soc. Chim.* (4), 1919, t. 25, p. 98.

(3) Sczbnsuy, Dissertation Halle, 1912; Zbigler, H. Grabbe et F. Ulrich, *D. ch. G.*, 1924, t. 57, p. 1988.

(4) Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et P. M. Dean, *Bull. Soc. chim.* (4), 1928, t. 43, p. 1370.

méthode de Wolff (1), c'est-à-dire en chauffant la semicarbazone ou l'hydrazone de la cétone en présence d'éthylate de sodium. Les hydrindènes obtenus par ces diverses méthodes se sont montrés identiques entre eux.

Sur quelques éthers-sels des cyclohexane-diols-1.3 et 1.4.

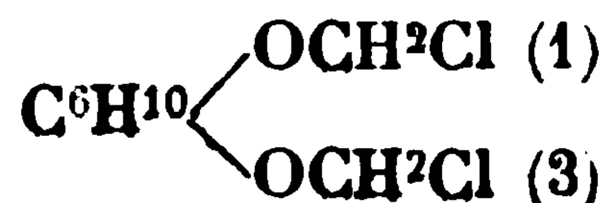
En son nom et au nom de M. B. ROTHSTEIN et de Mlle Denise SONTAG, M. L. PALFRAY expose les préparations et les propriétés d'un certain nombre de dérivés des cyclohexanediols-1.4 et 1.3 (quinite et résorcite).

Pour la *quinite*, on a pu partir des isomères purs déjà préparés et décrits (2). Outre les dérivés acétylés et benzoylés on a préparé les propanoates, $F_{trans} = 76°$, $F_{cis} = 40°$, et cinnamates, $F_{trans} = 189°$, $F_{cis} = 122°$, on a aussi obtenu le valérianate, mais c'est un produit liquide, $Eb_{17} = 181\text{-}184°$, par conséquent on ne saurait parler dans ce cas d'isomères cis et trans. En dépit de plusieurs tentatives, on n'a pu arriver à préparer les phtalates : ou l'action est nulle, ou c'est une déshydratation qui conduit au cyclohexénol.

La *résorcite* a été prise telle qu'elle nous a été gracieusement procurée par les Etablissements Poulenc, à qui nous offrons ici nos remerciements, c'est à dire sans aucun doute, sous la forme d'un mélange d'isomères semi pâteux. Presque tous les éthers-sels sont liquides.

Acétate $Eb_{15} = 131°$, propionate $Eb_{15} = 154°$, valérianate $Eb_6 = 160°$, phénylacétate $Eb_1 = 216°$, oxalate mixte d'éthyle et résorcite $Eb_2 = 187°$. Nous avons enfin obtenu 2 combinaisons solides, qu'on a pu résoudre en leurs isomères cis et trans, à savoir : les benzoates $F_{cis} = 65°,5$ et $F_{trans} = 123°,5$ et les *p*-nitrobenzoates, $F_{cis} = 154°,5$ et $F_{trans} = 176°,5$. Mais cette séparation a été extrêmement laborieuse. Elle a permis cependant d'isoler les deux résorcites $F_{trans} = 115°,5$ et $F_{cis} = 84°,5$. Mais il en faut davantage pour étudier les propriétés de ces deux isomères et surtout pour résoudre l'isomère trans en ses 2 antipodes optiques.

A partir de la résorcite on a préparé divers éthers-oxydes en faisant agir divers magnésiens sur la chlorométhyline



Tels sont les

bis-(propane-oxy)-1.3-cyclohexane.......... $Eb_{15} = 113°$
bis-(métho-2'-propane-oxy)-1.3-cyclohexane . $Eb_{16} = 160\text{-}162°$
bis-(phénylméthane-oxy)-1.3-cyclohexane.... $Eb_1 = 205\text{-}207°$

On a aussi préparé et étudié les dérivés halogénés tant de la qui-

(1) L. WOLFF, *Ann. der Chem.*, 1912, t. 394, p. 86.
(2) L. PALFRAY et B. ROTHSTEIN, *C. R*, 1928, t. 186 p. 872; *Ibid.*, 1007. V. aussi L. PALFRAY et S. SABETAY, *Bull. Soc. chim.*, 1928, t. 43, 825, 900 et 906.

nite que de la résorcite. Une technique très simple a permis d'opérer facilement sur des quantités importantes de matière (2 molécules).

On a obtenu ainsi les dichloro-1.4-trans et cis et les dibromo-1.4-trans et cis. Dans le cas des dibromo il est à remarquer qu'en plus de ces 2 isomères attendus s'en trouve un troisième F = 48° obtenu aussi par Zélinsky, mais moins facilement. Nous n'avons pu encore fixer sa constitution.

Nous avons préparé les dérivés monochlorés, mais le dérivé monobromé ne peut être séparé par distillation du dibromé.

On a pris également les dérivés acéto-chloré, acétobromé, benzoylbromé.

Une difficulté particulière s'est rencontrée dans le dosage des halogènes, qui sont fortement fixés dans ces sortes de molécules cyclaniques. Par le sodium et l'alcool absolu le déficit est considérable. Nous avons été amenés à utiliser l'alcool butylique qui présente les mêmes avantages que l'alcool amylique (Favrel et Bucher) sans avoir les mêmes inconvénients. Enfin nous avons été amenés à modifier la méthode de Baubigny et Chavanne, en employant l'arsénite de sodium au lieu du sulfite, et en évitant de mettre NO^3H avant NO^3Ag. Cette technique combinée avec la méthode de Volhard au sulfocyanure nous a donné toute satisfaction.

Réaction anormale de l'iodure de méthylmagnésium sur les N-dialcoylbutyramides.

Mlle L. Montagne expose ce qui suit :

La condensation en milieu éthéré de CH^3MgI avec $C^3H^7CON(C^2H^5)^2$ donne naissance à deux bases, qu'on sépare sous forme de picrates.

L'une d'elles, dont le picrate fond à 121°, est le méthyl-2-diéthylamino-2-pentane, $C^3H^7.C\text{-}N(C^2H^5)^2$ bouillant à 171-172°.



Le picrate fondant à 76°, séparé ensuite, correspond à une base $C^{11}H^{25}N$. La purification complète de cette base est effectuée par transformation en perchlorate (F. 154°). Elle bout alors à 191-193° sous 760 mm.

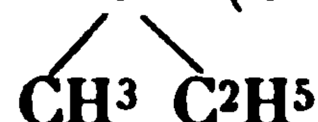
La constitution de cette base anormale a été établie par la distillation sèche de son chlorhydrate. Celui-ci se dédouble à 185°, en chlorhydrate de diéthylamine et en un heptène bouillant à 93-97°, qui est le méthyl-3-hexène-2 $C^3H^7.C = CHCH^3$. (L'oxydation per-



manganique conduit à une seule cétone, la propylméthylcétone). Ce carbure donne une nitrolaniline caractéristique, fondant à 119-120° qu'on a identifiée avec le même dérivé provenant du méthyl-3-hexène-2 synthétique, obtenu par déshydratation du méthyl-3-hexanol-2 $C^3H^7\text{-}CH\text{-}CHOHCH^3$.



La constitution de la base anormale déduite de ces résultats est donc celle du méthyl-3-diéthylamino-3-hexane $C^3H^7.C-N(C^2H^5)^2$,

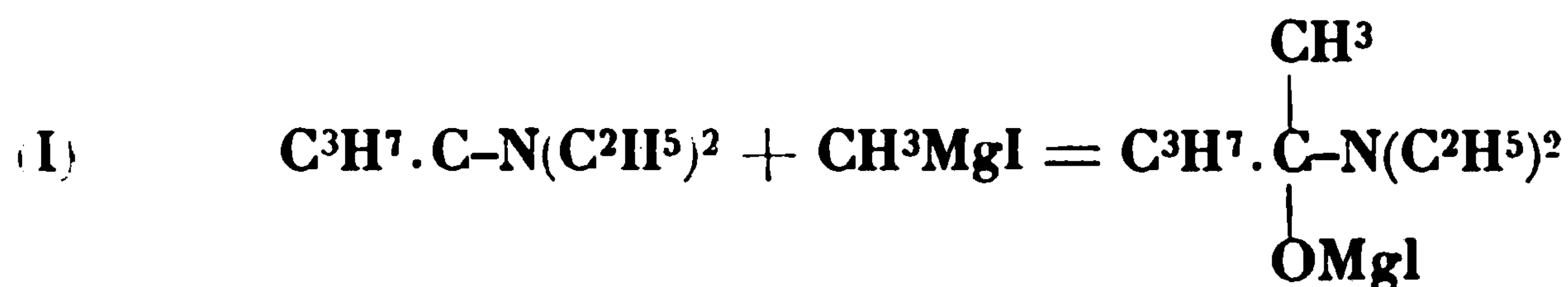


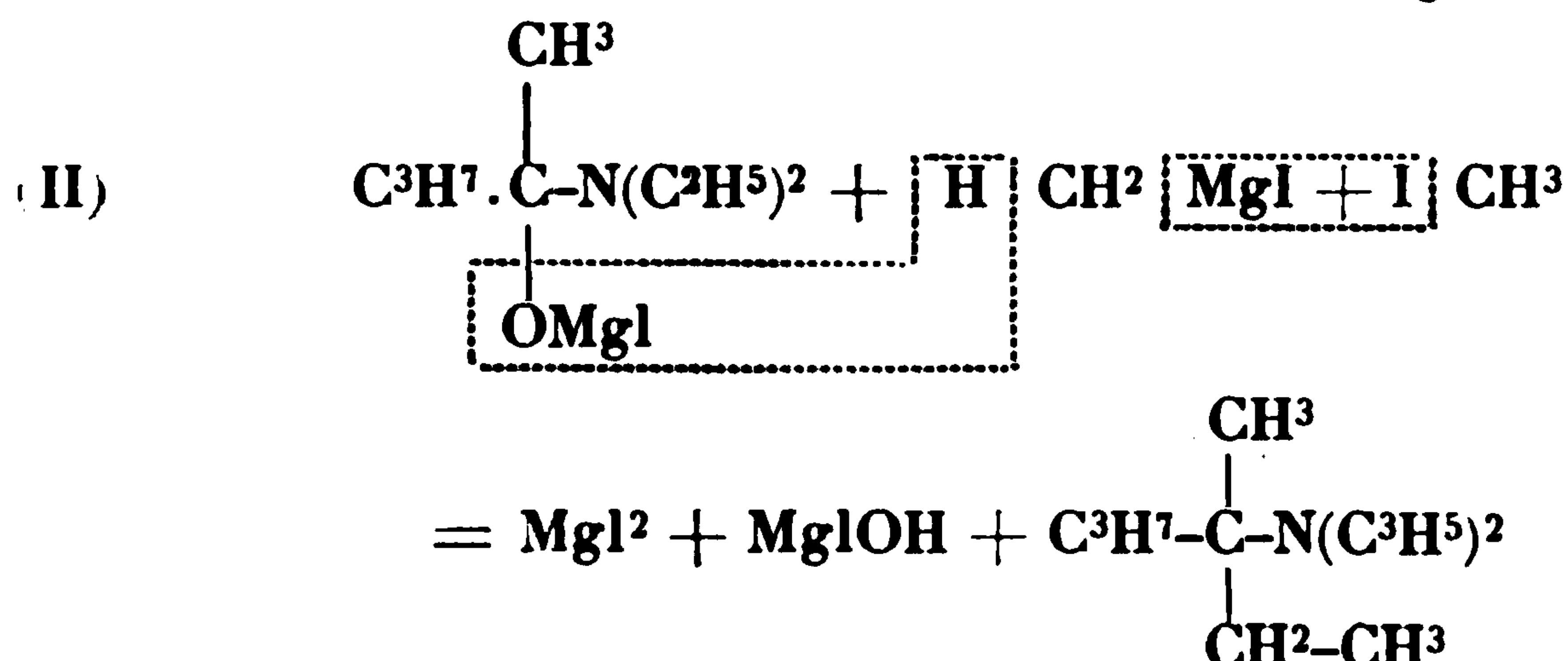
La N-diméthylbutyramide condensée avec CH^3MgI, donne également deux bases : d'une part le méthyl-2-diméthyl-amino-2-pentane bouillant à 140-142°, et d'autre part une base anormale, bouillant à 163-164°, de même chaîne carbonée que la base anormale correspondant à la N-diéthylbutyramide, c.-à-d. le méthyl-3-diméthylamino-3-hexane.

Le radical éthyle fixé sur le carbonyle de l'amide primitive est formé par action de CH^3I libre dans le milieu. En effet une condensation de CH^3MgI avec $C^3H^7CON(C^2H^5)^2$ en milieu benzénique, donne exclusivement la base $C^{10}H^{23}N$.

Une telle condensation en milieu benzénique, effectuée sur un mélange équimoléculaire de CH^3I et de diéthylamide butyrique donne presque uniquement la base $C^{11}H^{25}N$ avec un rendement de 60 0/0.

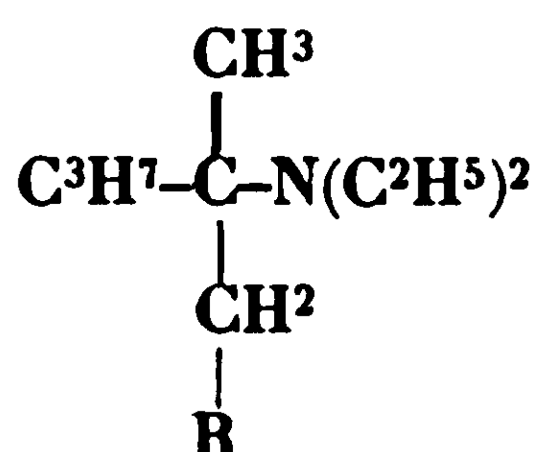
On a alors pour la réaction anormale le schéma suivant :





Il n'est pas possible actuellement de formuler une explication satisfaisante du mécanisme de cette réaction surprenante.

Lorsqu'on remplace CH^3I par un autre halogénure RX (iodure ou bromure de butyle, chlorure de benzyle) on réalise le même enchaînement du radical R avec CH^2 de CH^3MgI. On arrive ainsi à des bases tertiaires de formule générale :



Le méthyl-4-diéthylamino-4-nonane obtenu avec C^4H^9I, bout à

132-133° sous 23 mm. Le chlorhydrate de cette base, chauffé à 190°, conduit à un carbure $C^{10}H^{20}$ et à du chlorhydrate de diéthylamine.

Avec le chlorure de benzyle, on isole le phényl-1-méthyl-3-diéthylamino-3-hexane, bouillant à 160-163° sous 10 mm.

SÉANCE DU VENDREDI 26 JUILLET.

Présidence de M. G. URBAIN, *ancien président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. Léon ANDRÉASSOV et HENRYK SZANEER.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

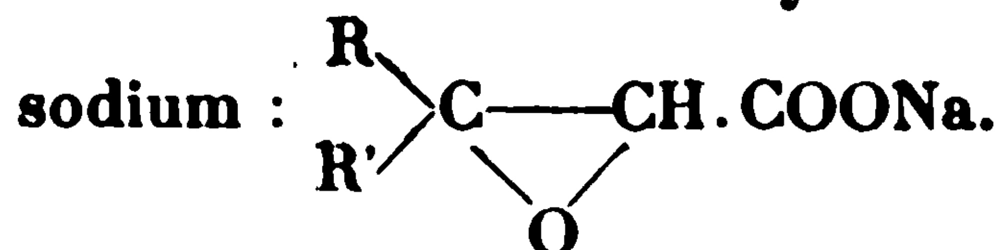
Recherches sur l'électrolyse des oxydes métalliques dissous dans l'anhydride borique ou dans les borates fondus, thèse de doctorat de M. Lucien ANDRIEUX.

Etude du système quaternaire eau, nitrate de sodium, chlorure de sodium, sulfate de sodium, thèse de doctorat de M. André CHRÉTIEN.

M. le Président informe la Société que le professeur Sir William POPE, au nom du Federal Councll for Chemistry dont il est le Président, a exprimé à la Société chimique de France tous les regrets que laisse la disparition de Charles Moureu, aussi bien au sein du Federal Council, que dans les Sociétés des autres pays.

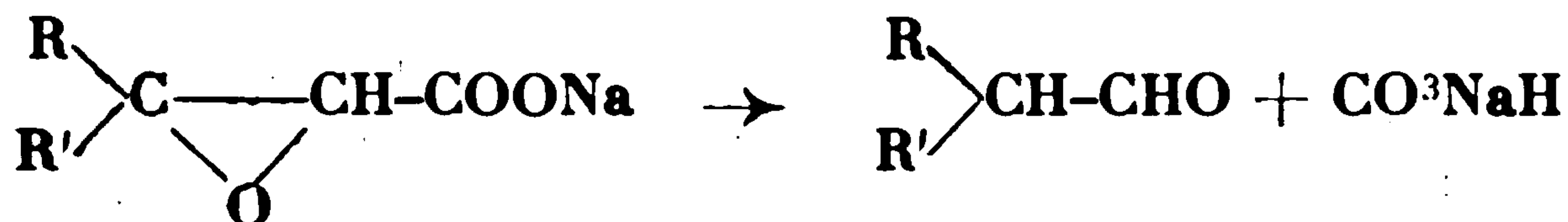
Action des rayons ultra-violets sur les glycidates de sodium.

Mme RAMART, en collaboration avec Mlle AMAGAT et M. GUERLAIN, a étudié l'action des rayons ultra-violets sur les glycidates de sodium :



Si l'on soumet les sels de sodium d'acides glycidiques à l'action de la lumière totale d'une lampe à vapeur de mercure, on observe dans tous les cas une dissociation de la molécule de glycidate de sodium. Cette dissociation s'effectue avec une facilité variable avec la nature des radicaux, de plus elle se fait de façon différente suivant que l'un au moins est un radical gras ou si les deux radicaux sont aromatiques.

Si l'un au moins des radicaux est un alcoyle, il se forme avec des rendements qui sont parfois quantitatifs une aldéhyde et CO^3NaH :

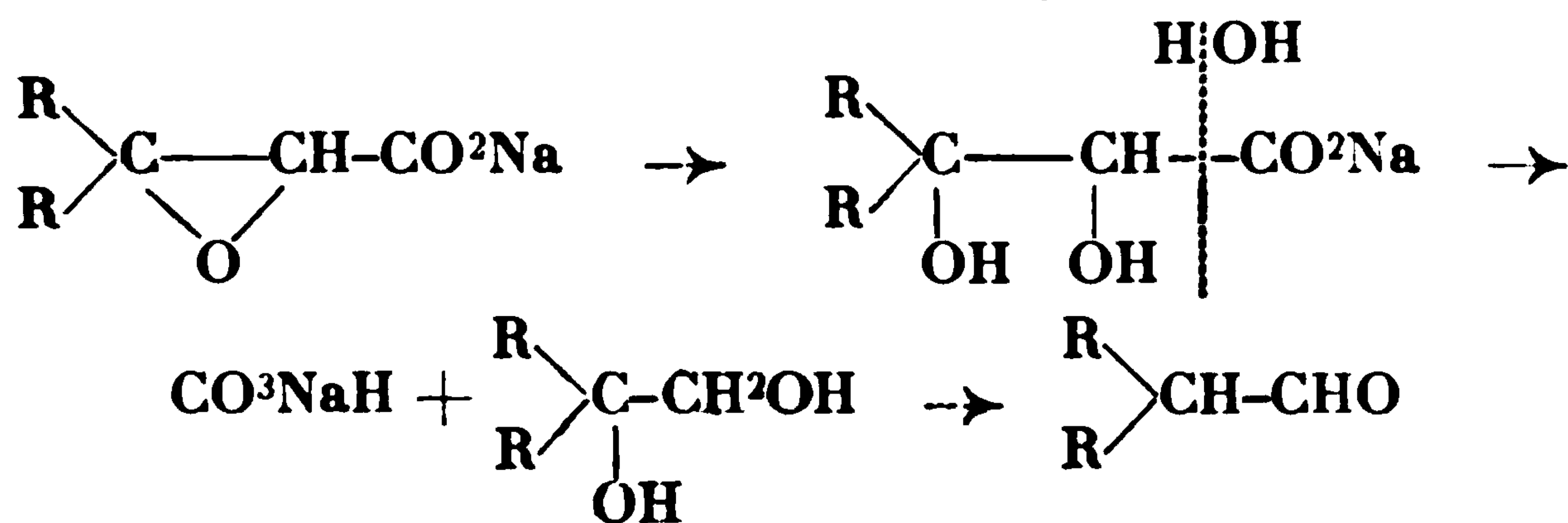


On opère ainsi : le sel de sodium en solution concentrée est introduit dans un tube de quartz, on le soumet à l'action des rayons ultra-violets pendant un temps variant de 24 à 72 heures et à une température comprise entre 30 et 50°. Les substances ainsi étudiées sont les suivantes :

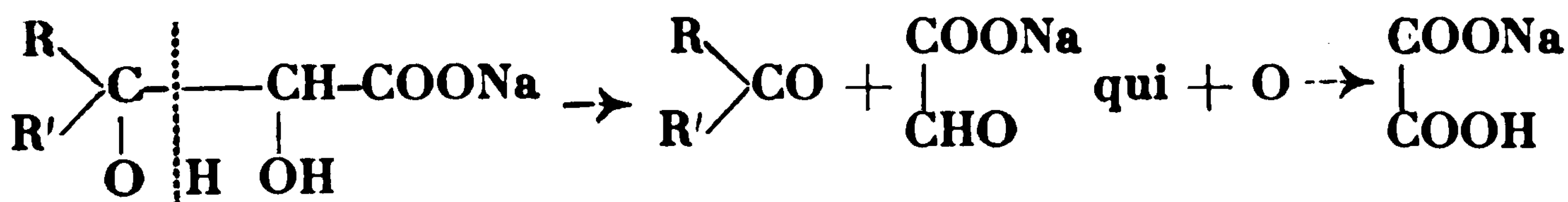
Le méthylnonyl, le phényl, le méthylphényl, l'éthylphényl, le propylphényl, le méthyltolyl, l'éthyltolyl, l'isobutyltolyl, glycidates de sodium. Si ies deux radicaux sont gras la dissociation est très lente.

Si R et R′ sont tous deux aromatiques et si au lieu de placer la solution du sel de sodium dans un tube de quartz on le soumet dans un cristallisoir à l'action des rayons ultra-violets, il se forme une diarylcétone et de l'acide oxalique. Il y a donc eu oxydation (sans doute sous l'influence de l'ozone formé au voisinage de la lampe à vapeur de Hg).

En ce qui concerne le mécanisme de ces transformations on peut pour les dialcoyl et les alcoylaryl glycidates supposer d'abord une hydratation avec formation du sel de Na d'un glycol acide, qui, sous l'influence des radiations ultra-violettes en présence d'eau, se dissocie en CO^3NaH et glycol; ce dernier se transpose immédiatement en aldéhyde :



Avec les dérivés dlarylés le premier stade serait le même mais la rupture au lieu de se faire comme dans le cas précédent a lieu entre l'atome de C portant les deux radicaux arylés et l'atome de C voisin :



Sur quelques sels complexes de plomb.

Mme Demassieux expose le résultat de ses recherches sur l'action des carbonates, des oxalates alcalins et de l'acide oxalique sur les sels balogénés du plomb.

Les chloro, bromo, iodocarbonates, et chloro et bromooxalates de

plomb ont été isolés. Les courbes obtenues montrent que la réaction entre le sel halogéné de plomb et le sel alcalin se passe en deux temps : il y a d'abord formation du sel halogéno-carbonique ou oxalique. Ensuite, par addition du sel alcalin, ce premier sel se transforme en carbonate ou oxalate simple de plomb.

On peut donc admettre que, dans la solution, tout se passe comme s'il existait un radical monovalent [PbX] monovalent entrant tout d'abord en réaction. Ce n'est qu'après que tout le plomb disponible est transformé en sel balogéno-carbonique ou oxalique, que l'addition du réactif agit sur ce sel pour former une 2e réaction donnant naissance soit à du carbonate soit à de l'oxalate de plomb.

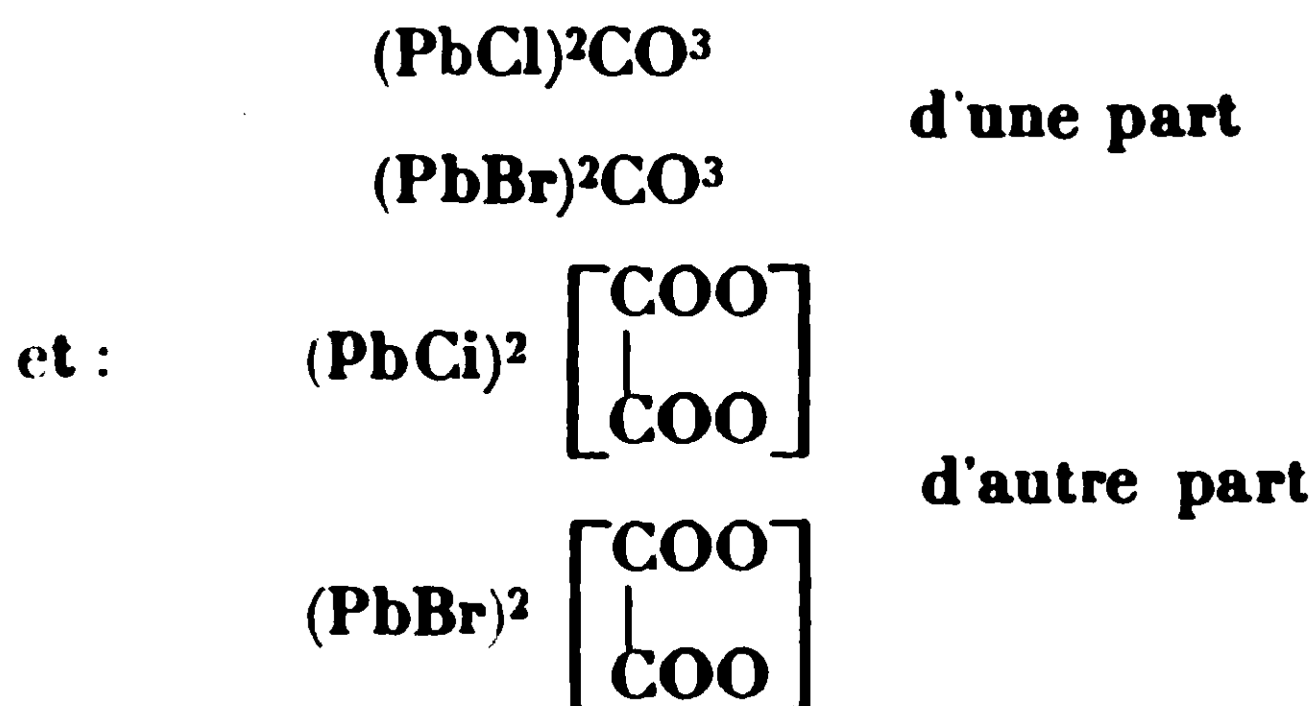
M. Mathieu a examiné ces sels aux rayons X par la méthode des poudres. Les diagrammes obtenus confirment les conclusions précédentes.

Etude aux Rayons X de quelques sels de plomb.

M. Mathieu expose ce qui suit :

Le résultat de l'étude cristallographique (faite avec les rayons X) des sels de plomb dont Mme Demassieux a présenté l'étude chimique est le suivant :

L'isomorphisme des sels formulés :



$(PbCl)^2CO^3$, $(PbBr)^2CO^3$ d'une part

et : $(PbCi)^2 \begin{bmatrix} COO \\ | \\ COO \end{bmatrix}$, $(PbBr)^2 \begin{bmatrix} COO \\ | \\ COO \end{bmatrix}$ d'autre part

est beaucoup plus étroit que celui des sels simples :



$PbCl^2$ et $PbBr^2$

Ce fait est à rapprocher de faits semblables qu'on peut observer dans l'étude des chlorures et bromures de Na et des chlorates et bromates de Na ou encore des composés isotectoniques :



$Ni(NH^3)^6Cl^2$, $Ni(NH^3)^6Br^2$ et $PbCl^6K^2$, $PbBr^6K^2$

La formule donnée pour les bromo- et chloro-carbonates et oxalates où est mis en évidence un groupement complexe :



(PbCl) ou (PbBr)

semble ainsi justifiée.

Société chimique de France. — Section de Montpellier

SÉANCE DU 12 JUILLET 1929.

Présidence de M. DERRIEN, *ancien président.*

M. FONZES-DIACON fait une communication :

Sur certains vins anormalement anormaux à la suite d'intempéries.

Des froids violents et prolongés ont provoqué une si forte cristallisation de tartre que des vins ont pu être considérés comme mouillés, leur acidité ayant été fortement abaissée par dépôt anormal du tartrate acide de potassium, alors qu'ils étaient parfaitement naturels.

Des pluies d'été surabondantes ont provoqué, dans le Médoc, une récolte si abondante qu'elle eut présenté les caractères des vins mouillés, si les vins n'eussent été fortement surtartriqués à la vendange.

Cette opération, parfaitement licite, a entraîné la présence d'un fort excès d'acide tartrique libre qui a été considéré comme ayant été ajouté dans le vin fait par le négoce pour masquer un mouillage illicite, opération doublement illégale.

Ces faits s'expliquent par la vente directe de la propriété à la consommation, qui entraîne la mise en circulation des vins individuels avec leurs qualités mais aussi avec leurs tares; celles-ci disparaissaient autrefois dans les coupages effectués par les négociants en vins.

Les experts doivent donc apporter la plus grande circonspection dans l'établissement de leurs conclusions.

E. DERRIEN et Ch. BENOIT ont poursuivi leurs étddes sur les *porphyrines des phanères de certains vertébrés homéothermes.*

E. Derrien et J. Turchini avaient signalé autrefois (*Société de Biologie*, avril 1925), la fluorescence rouge de tiges de plumes de pigeon et des piquants de hérisson. Cette fluorescence s'observe surtout chez les jeunes. Elle existe dans les piquants de hérisson dès la naissance.

Ces fluorescences rouges sont bien dues à des porphyrines.

Dans les plumes de pigeon on a pu caractériser la protoporphyrine.

De nombreux essais sur les piquants de hérisson ont permis de caractériser la protoporphyrine qu'on peut facilement extraire et la coproporphyrine dont l'extraction est plus difficile.

il est intéressant de noter que le métabolisme porphyrinogène du

hérisson est en relation avec la vie nocturne. Si quelques oiseaux dinrnes ont des porphyrines dans leurs plumes cela n'est marqué qu'à l'état jeune et devient exceptionnel à l'état adulte. Comme il a été montré chez les strigiformes, c'est surtout chez les oiseaux nocturnes que l'on peut étudier les porphyrines des plumes (E. Derrien, *Soc. Chim. biol.*, 1926).

En comparant les jeunes effrayes aux effrayes adultes, on se rend compte que leur plumage est d'autant plus riche en porphyrines que ces oiseaux sont jeunes.

La richesse des plumes en porphyrines n'est pas exclusive des oiseaux de nuit strigiformes. Elle a été constatée aussi chez les caprimulgiens. C'est ainsi que chez l'engoulevent il suffit de traiter 2 grammes de duvet et de petites plumes pour obtenir un spectre de porphyrine très caractéristique (protoporphyrine), en observant l'éther d'extraction réduit à 2 centimètres cubes étalés sous 15 centimètres.

E. Derrien et Ch. Benoit ont étudié la *méthode de dosage microcolorimétrique du cuivre*, basée sur la réaction de Spacu et récemment proposée par R. Schönheimer et Oshima (*Zeit. physiol. Ch.*, p. 180, 1929).

Après plusieurs modifications de détail, ils montrent comment plusieurs vérifications la justifient.

E. Derrien et Ch. Benoit, à la suite de leur étude des porphyrines cuprifères, ont été amenés à faire de nombreux *nouveaux dosages de cuivre dans diverses productions biologiques*.

La présence de cuivre, décelée dans les extraits de calculs salivaires par le spectre de la coproporphyrine cuivrique, est vérifiée par le dosage.

Pour 3 calculs salivaires de cheval il a été trouvé des teneurs en cuivre très voisines de $0^{mg},3$ de cuivre pour 100 grammes de chaque calcul.

Les parotides de cheval contiennent du cuivre (de 5 à 11 mgr. par kilogramme à l'état sec).

La teneur en cuivre des plumes d'oiseaux semble dépendra de leur nourriture. C'est ainsi qu'elle est variable chez la chevêche selon que l'on s'adresse à des oiseaux en liberté ou en longue captivité.

Montrant que les phanères cutanés sont des voies d'élimination du cuivre, comme du zinc, les piquants de hérisson dont E. Derriea et P. Cristol avaient déjà indiqué la richesse relative en zinc, ont donné dans 2 dosages de cuivre des teneurs de 8 et $9^{mgr},5$ par kilogramme.

Un dosage sur des piquants de porc-épic a donné $6^{mgr},3$ de cuivre par kilogramme, etc.

E. Derrien et Ch. Benoit signalent une *réaction colorée des poils de certains rats blancs*.

Les poils de rats blancs, présentant depuis quelque temps de nombreux kystes de trichine dans les muscles, ont donné une colo-

ration jaune canari très nette lorsqu'on les traite par le formol en présence de l'air et plus rapidement à chaud. Les rats blancs, non trichinés, jusqu'ici examinés n'ont rien donné. Quelques-uns peuvent donner une très légère coloration jaunâtre pâle et il semble que cela puisse se rattacher à la présence dans les muscles d'autres parasites que la trichine notamment de sarcosporidies (sarcocystis). Il ne semble pas qu'une trichomycose puisse être incriminée.

Société chimique de France (Strasbourg-Mulhouse)

SÉANCE DU MERCREDI 5 JUIN 1929.

Présidence de M. LICHTENBERGER, *vice-président*,

Action du chlorure de sulfuryle sur les nitrobenzènes.

MM. BATTEGAY et DENIVELLE exposent ce qui suit :

Au cours d'essais en vue de préparer le chlorure de l'acide 1.3.5-trinitrobenzène-sulfonique par action de la chlorhydrine sulfurique en excès sur le trinitrobenzène symétrique, nous avons constaté, en opérant en tube scellé à 200°, une action chlorurante intense. Cette action se manifeste par une élimination complète des groupes nitro avec formation d'hexachlorobenzène C^6Cl^6, formation qui doit être attribuée à l'intervention du chlorure de sulfuryle créé dans ces circonstances aux dépens de la chlorhydrine, conformément au schéma :



$$2SO^3HCl = SO^2Cl^2 + H^2SO^4$$

Le chlorure de sulfuryle, à la température de l'opération est partiellement dissocié. Il agit comme chlorurant actif et par ce fait la réaction est déplacée dans le sens de la formation de nouvelles quantités de chlorure de sulfuryle jusqu'à chloruration complète du produit engagé.

Pour confirmer cette hypothèse nous avons soumis le 1.3.5-trinitrobenzène à l'action du chlorure de sulfuryle en tube scellé à 200°. Nous avons constaté une formation quantitative d'hexachlorobenzène. Les groupes nitro éliminés sont transformés partiellement en hypoazotide, en sulfate acide de nitrosyle et peut-être aussi en pyrosulfate de nitrosyle de Briner (1).

Nous avons soumis à un traitement analogue le métadinitro et le mononitrobenzène. Les groupes nitro sont éliminés également et il se forme respectivement de l'hexachlorobenzène et un mélange de 1.2.4.5-tétra et pentachlorobenzènes.

(1) BRINER, *Helv. chim. Acta*, 1928, p. 1125. — MANCHOT, SCHMID, *D. ch. G.*, 1929, t. 64, p. 1261.

L'action du chlorure de sulfuryle sur les dérivés nitrés du benzène a été mise d'autre part en parallèle avec celle des halogènes vis-à-vis des groupes nitro dans ces dérivés nitrés, groupes nitro manifestant toujours une grande stabilité.

Absorption des radiations lumineuses par le soufre liquide.

MM. P. Mondain-Monval et R. Job exposent ce qui suit :

Lorsque l'on continue à chauffer du soufre après sa fusion, le liquide jaune clair et fluide que l'on obtient tout d'abord prend une teinte légèrement plus foncée au fur et à mesure que la température s'élève. A 160°, le soufre devient dans un intervalle de quelques degrés extrêmement visqueux et en même temps, on constate que sa couleur est passée du jaune au rouge orangé. Ces phénomènes tiennent évidemment à la modification interne subie par le soufre à 160° et le changement de couleur, en particulier, à une variation d'absorption dans le spectre visible. Examinant le phénomène au spectroscope, les auteurs ont pu constater qu'au-dessous de 160°, les radiations rouges, orangées, jaunes et vertes jusqu'à la limite du bleu traversent le soufre liquide. Dès que la température s'élevant, on dépasse 160°, la plus grande partie des radiations vertes disparaît ce qui explique le changement de coloration que l'on observe à cette température. Ces observations qualitatives ont été complétées par une étude plus précise au spectrographe. A une série de températures s'échelonnant de 130 à 190°, on impressionne avec des temps de pose égaux une même plaque photographique. Dans une première série d'essais on peut constater, pour une radiation traversant le soufre fluide et le soufre visqueux, une absorption beaucoup plus considérable pour le soufre visqueux que pour le soufre fluide. On perçoit immédiatement sur les photographies obtenues une discontinuité très nette à 160°. Dans une deuxième série d'essais, on peut constater que les spectres donnés par l'épreuve photographique comprennent le rouge, le jaune et le vert au-dessous de 160° et seulement le rouge et le jaune au-dessus. Les différents spectres obtenus étant juxtaposés, on voit immédiatement au point de vue de la longueur et de la netteté de l'image photographique une discontinuité correspondant à la température de 160°. L'étude de l'absorption des radiations lumineuses par le soufre liquide explique donc les changements en couleur qu'il présente en fonction de la température et met en évidence, comme d'ailleurs toutes les propriétés physiques du soufre liquide, la transformation interne qu'il éprouve à la température de 160°.

Sur les cyanures complexes du fer.

MM. A. Perret et A. Gislon exposent ce qui suit :

Dans ce domaine, la question de l'existence des cyanures complexes du fer avec l'indice de coordination 4, n'a jamais été traitée d'une façon telle qu'on puisse la considérer comme épuisée.

Au cours de nos recherches sur les cyanures complexes hétérogènes, par exemple : amino-ferrocyanure, aquo-ferrocyanure, nitroprussiate, nous avons été amenés à étudier la dégradation de ces combinaisons, parfois spontanée, mais surtout sous l'action d'élévations de température.

On peut vraisemblablement s'attendre, lors de la dégradation de ces sels, à l'obtention d'une nouvelle configuration stable dont l'indice de coordination ait une valeur différente de 6.

On sait que par la synthèse des cyanures de fer, il est impossible de caractériser le passage par des formes transitoires dont la constitution puisse être fixée. C'est pourquoi on pouvait se demander si, par dégradation, il n'était pas possible d'obtenir des formes penta- ou tétra-coordonnées.

L'expérience a montré que l'aquo- et l'amino-ferrocyanure sont des sels peu stables, mais dont la dégradation par perte de NH^3 ou H^2O conduit inévitablement à une forme dont l'indice de coordination est encore 6.

Nous avons étudié avec détails le nitroprussiate à ce point de vue.

Etard et Bémont (*C. R.*, 1884, t. **99**, p. 1025) ont indiqué la transformation du nitroprussiate en tétracyanure en soumettant ce sel à l'action d'une température de 440° C.

L'analyse gravimétrique du produit que nous avons obtenu dans des conditions semblables à celles des auteurs cités correspond bien à la formule brute $Na^2(Fe(CN)^4)$.

A l'œil nu le produit est bien homogène, mais examiné au microscope il présente des hétérogénéités frappantes. En ajoutant une goutte d'eau sur le porte-objet et la laissant s'évaporer, il apparaît un résidu formé de cristaux blancs de ferrocyanure de sodium. D'autre part, par dédoublement à la potasse caustique de la partie insoluble dans l'eau, on obtient de l'hydroxyde de fer et du ferrocyanure de sodium. Nous avons cherché à caractériser ce produit par une propriété dépendant de sa stabilité chimique. Nous avons fait une recherche tensimétrique à la température de 440° et noté la variation de pression en fonction du temps. La courbe obtenue est identique à celle présentée par le ferrocyanure de sodium.

Par conséquent nous pouvons conclure à la non-existence de la forme tétracyanure dans le résidu de dégradation thermique du nitroprussiate de sodium.

Sur le dosage des oxydes supérieurs.

M. Flatt présente un nouvel appareil permettant de doser, en peu de temps et avec une grande précision, les oxydes supérieurs tels que MnO^2, Mn^3O^4, PbO^2, Pb^3O^4 etc., ainsi que les chlorates.

On décompose les oxydes avec l'acide chlorhydrique et on entraîne le chlore mis en liberté par du gaz carbonique aspiré, après passage dans l'appareil, à l'aide d'une trompe à eau. Le chlore est absorbé dans deux petits flacons laveurs contenant du KI. On titre l'iode mis en liberté avec du thiosulfate.

En faisant passer à travers l'appareil un courant de gaz carbo-

nique, on évite à la fois le retour du liquide absorbant dans le ballon de décomposition — accident qui se produit souvent dans l'appareil classique de Bunsen — et l'autoxydation du KI qui a toujours lieu quand la solution de KI, devenue acide par l'acide chlorhydrique entraîné, est en contact avec l'air. Etant donné qu'il y a dans l'appareil une légère dépression, on n'a pas à craindre de pertes de chlore par des fuites de l'appareil ; on peut donc supprimer le graissage des joints rodés par une matière qui pourrait absorber du chlore.

SÉANCE DU 8 JUIN 1929.

Le système quinaire : Eau-Nitrate-Sulfate-Chlorure-Sodium et Potassium.

MM. E. Cornec, H. Krombach et A. Spack, exposent ce qui suit :

L'étude de ce système quinaire a d'abord été faite à la température de 75° et les résultats indiqués dans la communication précédente (*Bull. Soc. Chim.*, t. **45**, p. 336; 1929). L'étude a été étendue à tout l'intervalle 90°-0°. Il existe, dans cet intervalle, 24 sérias de solutions saturées de quatre phases solides; le tableau ci-dessous indique les phases solides qui correspondent à chaque série et les températures limites. Il existe également six solutions saturées de cinq phases solides; les températures correspondantes sont des *limites inférieures* d'existence d'une phase solide ou de coexistence de deux phases solides.

55°........	Coexistence de NO_3Na-SO_4Na_2
38°........	Coexistence de NO_3K-SO_4Na_2
11°6.......	Existence de SO_4Na_2
8°7........	Coexistence de la darapskite et de la glasérite
3°4........	Existence de la darapskite
1°3........	Coexistence de ClNa-glasérite

Séries de solutions saturées de quatre phases solides.

1.	$NO_3Na + NO_3K + ClNa + SO_4Na_2$	90°	à	55°
2.	$NO_3K + ClNa + SO_4Na_2$ + glasérite	90°	à	38°
3.	$NO_3K + ClNa + ClK$ + glasérite	90°	à	1°3
4.	$NO_3K + ClK + SO_4K_2$ + glasérite............	90°	à	0°
5.	$NO_3Na + NO_3K + ClNa$ + darapskite	55°	à	3°4
6.	$NO_3K + SO_4Na_2 + ClNa$ + darapskite............	55°	à	38°
7.	$NO_3K + ClNa$ + darapskite + glasérite............	38°	à	8°7
8.	$SO_4Na_2 + ClNa$ + darapskite + glasérite	38°	à	11°6
9.	ClNa + sel de Glauber + darapskite + glasérite...	11°6	à	8°7
10.	$NO_3K + ClNa$ + sel de Glauber + darapskite......	8°7	à	3°4
11.	$NO_3K + ClNa$ + glasérite + sel de Glauber........	8°7	à	1°3
12.	$NO_3Na + NO_3K + ClNa$ + sel de Glauber	3°4	à	0°
13.	$NO_3K + ClNa + ClK$ + sel de Glauber............	1°3	à	0°
14.	$NO_3Na + ClNa + SO_4Na_2$ + darapskite..........	68°5	à	55°

15.	$NO^3Na + NO^3K + SO^4Na^2 +$ darapskite...........	60° à 55°
16.	$NO^3K + SO^4Na^2 +$ darapskite + glasérite.........	44° à 38°
17.	$SO^4Na^2 +$ sel de Glauber + darapskite + glasérite.	21°8 à 11°6
18.	$SO^4Na^2 + ClNa +$ sel de Glauber + darapskite	16° à 11°6
19.	$SO^4Na^2 + ClNa +$ sel de Glauber + glasérite.......	16°3 à 11°6
20.	$NO^3K +$ Sel de Glauber + darapskite + glasérite..	17°6 à 8°7
21.	$NO^3Na + NO^3K +$ sel de Glauber + darapskite....	10° à 3°4
22.	$NO^3Na + ClNa +$ sel de Glauber + darapskite.....	7°2 à 3°4
23.	$ClNa + ClK +$ sel de Glauber + glasérite..........	4°4 à 1°3
24.	$NO^3K + ClK +$ sel de Glauber + glasérite.........	1°3 à 0°

Sur la déshydratation de quelques sels.

MM. E. Cornec et A. Spack exposent ce qui suit :

On a suivi la variation de poids en fonction du temps des sels maintenus à température constante dans un courant d'air d'humidité constante (saturé à 20°). — A partir de $SO^4Cu.5H^2O$ on a obtenu suivant la température les hydrates à 3, 1, 0. Les sulfates doubles Cu-K, Cu-NH^4, Zn-K à 6 H^2O et Mn-K à 4 H^2O ont donné les dihydrates et les sels anhydres. Le gypse a donné le semihydrate et le sel anhydre.

Dans une expérience faite à 71° avec du $SO^4Cu.5H^2O$, le sel a perdu 2 molécules d'eau en 40 minutes, puis le poids est resté constant pendant 75 minutes au bout desquelles la déshydratation a repris et l'on a atteint un deuxième palier après la perte de deux nouvelles molécules d'eau. On a observé le même phénomène avec $SO^4Cu.SO^4K^2.6H^2O$ chauffé à 115 et avec $SO^4Cu.SO^4(NH^4)^2.6H^2O$ chauffé à 105°; dans les deux cas le premier palier correspondait au dihydrate et le deuxième au sel anhydre. En partant de cristaux humides de sulfate de cuivre, on a un phénomène analogue (expérience à 52°) : un premier palier correspond à $SO^4Cu.5H^2O$ et un second à $SO^4Cu.3H^2O$.

Dans certains cas la rehydratation donne des résultats intéressants. Par exemple le produit anhydre obtenu à partir de $SO^4Cu.SO^4K^2.6H^2O$ se comporte comme un sel double puisqu'il reprend 6 mol. d'eau tandis qu'un mélange équimoléculaire de SO^4Cu anhydre et de SO^4K^2 ne reprend que les 5 molécules d'eau qui correspondent à l'hydratation du SO^4Cu.

Emploi du réfractomètre en analyse chimique.

MM. Volmar et Kiescnisky exposent qu'ilsont cherché à utiliser en acidimétrie et alcalimétrie la variation d'indice de réfraction qui se produit à température constante au cours de la neutralisation d'un acide par une base ou inversement, sans employer d'appareil interferométrique; ils ont essayé dans ce but les différents types de réfractomètres usuels: Pulfrich, Féry, Amagat, Zeiss, etc. Le réfractomètre à immersion de Zeiss est celui qui leur a donné les meilleurs résultats et dont l'emploi a été le plus commode :

Dans une série de petits gobelets, disposés dans un thermostat,

éclairé par sa partie inférieure, on place 2 cc. d'une solution acide (HCl $n/10$), et des quantités croissantes de solution alcaline ($NaOH$ $n/10$), en complétant chaque fois le volume à 6 cc. et on détermine les indices de chaque mélange. La courbe obtenue présente un minimum net correspondant à la neutralisation.

Il est inutile de calculer la valeur exacte de n; il suffit de prendre pour ordonnée les deux dernières unités de la graduation arbitraire de l'appareil à immersion.

Les auteurs se proposent d'appliquer cette méthode à un certain nombre de cas de dosages acidimétriques et alcalimétriques.

Titrage des amines et des sels d'amines en présence d'indicateurs fluorescents.

M. Volmar, continuant les recherches qu'il a entreprises avec M. Widder (*Bull. Soc. chim.* (4), t. **41**, p. 774 et 1175; t. **43**, p. 813 et t. **45**, p. 130) sur l'emploi des indicateurs fluorescents en analyse chimique (alcalinimétrie et acidimétrie), est arrivé à doser, avec la même exactitude que les bases fixes, les amines grasses et aromatiques et certains alcaloïdes, en présence d'ombelliférone ou d'acridine. La fluorescence propre de certains de ces composés ne gêne en rien le titrage, celle de l'indicateur étant de beaucoup plus intense et la masquant complètement; le virage, qui dans ces conditions, n'aboutit pas à l'extinction, est néanmoins suffisamment net pour pouvoir être apprécié sans difficulté.

On peut également doser de la même manière les sels d'amines et d'une manière générale les sels de bases volatiles, à la condition d'éliminer la base volatile au fur et à mesure de sa mise en liberté soit en opérant à l'ébullition, soit en l'entraînant par un rapide courant d'air ou de vapeur.

Les deux indicateurs employés, l'ombelliférone et l'acridine, ne présentant qu'un seul P_H de virage, voisin de la neutralité, la méthode ne permet pas de doser une base forte en présence d'une plus faible; ni un acide énergique en présence d'un plus faible; on ne peut pas davantage titrer ainsi l'acidité et l'alcalinité des composés qui possèdent ces deux fonctions comme le glycocolle et les acides aminés.

On peut, par contre, quoique avec une précision moindre doser un mélange d'un acide fixe avec un de ses sels à base volatile, par exemple un mélange d'un sel d'amine et d'un excès d'acide, en opérant en deux temps :

1° A la température ordinaire, on titre l'acide libre en excès;

2° A l'ébullition ou en entraînant la base volatile libérée, on titre ensuite sur la même prise d'essai l'acide combiné à la base volatile.

Dosage de l'acide carbonique dans l'eau distillée.

M. Nicloux présente l'appareil avec lequel il a effectué cette détermination. Le principe en est le même que celui de son microdosage du carbone (*Bull. Soc. chim. biol.*, t. **9**, p. 639-677; 1927) et de l'acide carbonique (*Ibid.*, p. 758-771) : élimination de CO^2 du

milieu par le vide et captation de CO^2 dégagé dans une autre partie de l'appareil par une boule spéciale contenant de la potasse.

Les quantités trouvées sont de l'ordre de grandeur suivant : $0^{cc},14$ à un cc. et même davantage pour 100 cc. d'eau distillée, ce dernier nombre ayant été trouvé dans une eau fraîchement distillée et provenant d'un appareil à alimentation continue par l'eau de la ville très riche en bicarbonate de calcium.

L'aération fait baisser rapidement au voisinage de 0,08 0/0 le taux en CO^2 d'une eau distillée en renfermant de fortes proportions. Il en est de même de la bi-distillation, et mieux encore de l'ébullition.

Dosage de l'oxyde de carbone dans des atmosphères en renfermant des quantités de l'ordre de 0,1 à 3 0/0.

M. Nicloux expose que : Entre les proportions, très fortes, d'oxyde de carbone de l'ordre de 10, 15, 20 0/0 justiciables des méthodes d'analyses par eudiométrie ou absorption, et celles, très faibles, de l'ordre de 0,01 voire 0,001 0/0 pour lesquelles il faut recourir à la méthode au sang, l'expérimentateur peut se trouver très embarrassé.

L'auteur propose le dosage suivant qui lui a donné toute satisfaction et dont voici le principe. Du sang réduit est mis au contact du gaz à analyser, débarrassé à l'avance de l'oxygène qu'il contient par un traitement à l'hydrosulfite de soude alcalin. On agite fortement le sang avec le gaz. Dans ce milieu où l'oxygène est rigoureusement absent, l'absorption de l'oxyde de carbone par le sang est complète. Il suffit ensuite de l'extraire en employant les techniques de l'auteur et on termine par une analyse eudiométrique.

On met ordinairement en œuvre un volume absolu de $0^{cc},5$ d'oxyde de carbone et 10 cc. de sang réduit capable d'absorber ce demi-centimètre cube de gaz sans que l'on ait à craindre la saturation de l'hémoglobine.

Sur la règle de Dolezalek.

M. P. Th. Muller énonce d'abord cette règle selon laquelle il serait possible de calculer les tensions partielles de la vapeur émise par un mélange de deux liquides volatils, en admettant simplement que cette tension partielle est égale à la pression maximum du liquide pur, multipliée par le nombre relatif des molécules en question contenues dans le mélange liquide. Cette règle semble se vérifier dans un certain nombre de cas. Elle rend compte aisément de la loi de tonométrie de Raoult, en solution étendue, quand le dissolvant émet une vapeur normale.

M. Muller montre qu'il n'en est plus ainsi lorsque la vapeur du dissolvant est partiellement associée ; c'est le cas de l'acide acétique étudié par Raoult et Recoura, dont la loi, vérifiée par l'expérience, peut être d'ailleurs démontrée par voie thermodynamique. Si l'on combine la formule thermodynamique avec la règle de Dolezalek on arrive à la conclusion que le rapport du nombre des molécules simples et celui des molécules doubles doit être le même dans la

phase liquide et dans la phase vapeur. Ce résultat a comme conséquence, par application de la règle de Dolezalek, que l'acide acétique liquide qui renfermerait uniquement des molécules simples devrait avoir la même tension de vapeur que l'acide acétique liquide qui serait formé seulement de molécules doubles. Conclusion invraisemblable conduisant du reste à des contradictions et démontrant ainsi que la règle de Dolezalek ne saurait être générale.

SÉANCE DU 18 JUILLET 1929.

Déplacement de l'anhydride phosphorique par la silice.

L. Hackspill et D. Claude exposent ce qui suit :

MM. Ross, Mehring et Jones ont montré que sous la pression atmosphérique la silice ne déplace l'anhydride phosphorique du phosphate de calcium qu'aux environs de 2000°. Dans le vide cette réaction a lieu dès 1100° avec formation de silicates de calcium et d'anhydride phosphorique. En même temps il y a formation de phosphore provenant de la décomposition de P^2O^5.

A 1400°, température qui n'a pas été dépassée, faute de matériel suffisamment réfractaire, la réaction est encore lente. Le pyro et le méta phosphates de calcium se comportent de la même façon que sous-oxydes de l'ortho.

Courbes de déshydratation des hydroxydes alcalins.

MM. Hackspill et A. P. Kieffer ont déshydraté des hydrates de NaOH, KOH, RbOH et CsOH en vue d'obtenir des indications sur l'existence d'hydrates de moins de 1 H^2O.

Les hydrates furent chauffés dans le vide et on mesurait la quantité d'eau dégagée par la pression qui régnait alors dans l'appareil. Les courbes pression-température étaient enregistrées automatiquement. Les essais furent faits dans les deux sens, c'est à dire : 1° déshydratation de MOH 1 H^2O ; 2° hydratation de MOH.

Pour NaOH et KOH les courbes correspondent aux tensions de vapeur du système qui passe de deux à trois phases, puis de nouveau à deux.

RbOH et CsOH présentent la particularité qu'à aucun moment ces hydroxydes n'apparaissent à l'état solide.

Cela provient de ce que même à 301° où RbOH devient liquide, la solution n'est pas encore concentrée en RbOH. On passe ainsi d'une façon continue de l'état solution de RbOH à l'état RbOH liquide. Ces essais ont permis d'établir les courbes de tensions de vapeur des solutions concentrées de :

NaOH
KOH
KOH 1 H^2O
RbOH 1 H^2O
CsOH 1 H^2O

jusqu'à des pressions de 10 mm.

Rien dans l'allure des courbes, qui seront publiées ultérieurement, ne permet de supposer qu'il existe des hydrates d'oxydes alcalins contenant moins d'eau que MOH 1 H^2O.

Sur l'action du cyanogène sur la chaux.

M. J. KADLEC-FLECK expose ce qui suit :

La réaction commence à 400°. A cette température il y a formation du cyanure à côté de la cyanamide.

Entre 575° et 750° il y a formation de cyanamide impure, contenant du carbone. La réaction devant se faire suivant l'équation :



$$CaO + N^2C^3 \rightarrow CN^2Ca + CO,$$

on conçoit que le dépôt de carbone provient à ces températures de la décomposition du CO.

Le CO étant stable aux températures élevées, l'auteur a cru pouvoir obtenir un meilleur rendement en opérant à 900°.

Mais aux températures élevées, par suite de la décomposition du C^2N^2, il n'est pas non plus possible d'obtenir de la cyanamide calcique pure :

Temp.	0/0 CN^2Ca	0/0 CaO	0/0 C
575°	78,8	12,4	8,6
650	82,6	7,1	10,5
750	88,5	4,5	7,2
850	94,5	—	4,4
860	94,6	—	3,9
900	94,5	—	5,5

Sur la dissociation de l'hydrure de calcium H^2Ca.

M. Paul REMY-GENNETÉ expose ce qui suit :

L'étude de la dissociation de l'hydrure de calcium, H^2Ca, entreprise déjà par de nombreux expérimentateurs, a donné lieu à des résultats fort différents : certains auteurs ont obtenu une courbe de dissociation normale; d'autres, au contraire, prétendent que le phénomène est plus complexe : il y aurait des solutions solides de métal et d'hydrure, la tension mesurée pour chaque température étant fonction de la teneur en calcium du produit, au moins jusqu'à une certaine limite.

Une des plus grandes difficultés de ces recherches tient à la grande volatilité du calcium sous pression réduite aux températures considérées (800° à 1050°) : le métal volatilisé dans les parties plus froides de l'appareil se combine à nouveau à l'hydrogène dégagé par l'hydrure et les tensions se trouvent, de ce fait, complètement faussées; d'où, les essais doivent être menés très rapidement, ce qui est préjudiciable à l'établissement d'un équilibre certain.

Pour obvier à cet inconvénient et pouvoir faire des mesures en

toute sécurité, l'auteur enferme le produit dans un tube de fer à parois épaisses soudé à l'autogène mais dont l'une des extrémités est constituée par une lame de fer doux de $0^{mm},2$ d'épaisseur; cette lame constitue une paroi semi-perméable : au rouge, l'hydrogène diffuse à travers le fer, tandis que le calcium ne peut distiller. Avec ce dispositif, l'étude de la dissociation de H^2Ca a été reprise; la matière première est du calcium métallique redistillé qui est hydrogéné, dans l'appareil même, par de l'hydrogène pur et sec; l'équilibre est plus lent à s'établir à cause de la paroi, mais plusieurs essais, effectués avec des produits contenant une quantité de calcium variable et de teneur inférieure à la limite indiquée par les expérimentateurs précédents, ont donné, pour une température déterminée, une tension constante et indépendante de cette teneur en calcium.

Les essais sont encore en cours pour établir la courbe de dissociation; l'auteur se propose ensuite d'étudier par le même procédé les hydrures de baryum et de strontium.

Composition chimique de l'essence absolue de lavande.

MM. Volmar et Thurkauf se sont proposé d'étudier aussi complètement que possible deux échantillons d'essence absolue de lavande, préparée au moyen de dissolvants volatils et provenant de traitements différents, et en particulier d'y rechercher les dérivés de la coumarine et de l'ombelliférone auxquels on attribue la ténacité spéciale de leur parfum.

1° *Caractères, constantes physiques et indices principaux.*

	Echantillon I	Echantillon II
Couleur	verte	incolore
Densité à 13°	0.9381	0.9067
Point de solidification	liq. à — 45°	liq. à — 45°
Pouvoir rotatoire α_D	— 6°.40′	— 5°.36
Indice de réfraction n_D^{20}	1.4811	1.4667
Indice d'acidité	9.36	2.42
Indice de saponification	124.8	123.7
Indice de saponification après acétylation	126	127.9
Indice d'acétyle (E. André)	9.1	10.4
Substances volatiles	65.3 0/0	92.1 0/0
Résidu fixe	34.7 0/0	7.9 0/0

L'échantillon I, vert foncé, renferme une notable proportion de chlorophylle; l'échantillon II n'en contient pas; tous deux sont solubles dans les principaux dissolvants organiques.

2° *Composition chimique de l'essence absolue de lavande.*

En opérant des fractionnements méthodiques sous pression réduite de 10-11 mm. et de 2-3 mm. de mercure tant sur les essences

elles-mêmes que sur les mêmes produits préalablement saponifiés, les auteur sont pu caractériser les constituants suivants :

a) Acides libres ou à l'état d'éthers : acide formique, acide acétique, acide butyrique normal et acide isobutyrique, acide coumarique.

b) Alcools : linalol et géraniol libres ou éthérifiés.

c) Hydrocarbure : cédrène.

d) Substances cristallisés : coumarine, en rosettes fusibles à 67°, et méthylombelliférone, en aiguilles fusibles à 115°.

L'échantillon I, vert, renfermait 4.9 0/0 de méthylombelliférone pure et 0.45 0/0 de coumarine; l'échantillon incolore II en contient dix fois moins. La présence de ces dérivés, ainsi que celle de l'acide coumarique qui leur est intimement lié, est caractéristique des essences absolues de lavande; on ne le retrouve pas dans les essences officinales, préparées par distillation directe; l'acide coumarique n'avait d'ailleurs jamais été signalé jusqu'à présent dans une essence de lavande.

MEMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 86. — Courbes d'acidité et de neutralisation d'un sol de sulfure d'arsenic et d'une suspension de gomme-gutte, par M. A. BOUTARIC et Melle G. PERREAU.

(24.6.1929.)

La détermination du coefficient p_H d'un sol de sulfure d'arsenic ou d'une suspension de gomme-gutte fournit des valeurs différentes suivant la concentration du sol, mais toujours comprises dans la région acide. D'autre part les granules se dissolvent progressivement par addition de quantités croissantes de base. Il nous a paru intéressant de rechercher si un sol de sulfure d'arsenic et une suspension de gomme-gutte se comportent à quelques égards comme la solution d'un acide faible. Pour cela, nous avons déterminé : 1° la courbe du coefficient p_H en fonction de la dilution; 2° la courbe de neutralisation par une base forte (KOH).

Les mesures de p_H ont été faites avec l'électrode à quinhydrone (l'électrode à hydrogène ne serait pas utilisable dans le cas du sulfure d'arsenic, la présence de traces d'hydrogène sulfuré supprimant très rapidement l'activité du noir de platine).

Courbes de dilution. On a déterminé la valeur du p_H d'un certain volume du sol initial et du même volume additionné de 1,2,3,4... *n* fois son volume d'eau.

Le tableau I donne, pour un sol de sulfure d'arsenic, les valeurs du p_H en fonction de *n* : 1° aussitôt après le mélange (t = 0); 2° 3 jours après (t = 3 j.); 3° 9 jours après (t = 9 j.).

TABLEAU I.

n	pH des sols dilués		
	$t=0$	$t=3$ j.	$t=9$ j.
0	2,84	2,85	2,84
1	3,07	3	2,98
2	3,34	3,25	3,24
4	3,57	3,51	3,51
8	3,78	3,69	3,71
16	3,96	3,84	3,82
32	4,19	4,01	4

La valeur $n=0$ correspond au sol initial contenant 18,6 g de As^2S^3 par litre.

On voit qu'une évolution se produit après la dilution, qui semble complète au bout de 3 jours puisque les valeurs de p_H obtenues à ce moment sont identiques à celles mesurées 9 jours après la dilution : tout se passe comme si l'acide complexe qui constitue les granules subissait une lente dissociation après la dilution.

Ayant filtré sur collodion le sol initial et l'ayant dilué, on a mesuré les valeurs de p_H pour le liquide intermicellaire et ses diverses dilutions. Les valeurs ainsi obtenues reproduites dans le tableau II sont identiques à celles que fournit le sol lui-même aussitôt après sa dilution.

TABLEAU II.

n	pH du liquide intermicellaire	n	pH du liquide intermicellaire
0	2,82	8	3,77
1	3,07	16	3,95
2	3,34	32	4,18
4	3,58		

Le tableau III donne les valeurs de p_H pour une suspension de gomme-gutte, mesurées 3 jours après la dilution, de manière à avoir atteint l'état d'équilibre. La valeur $n=0$ correspond à la suspension initiale préparée par dilution dans l'eau d'une solution alcoolique de gomme-gutte et dialysée de manière à éliminer l'excès d'alcool (elle contenait $6^g,121$ de gomme-gutte par litre).

TABLEAU III.

n	pH des suspensions diluées	n	pH des suspensions diluées
0	5,32	8	5,81
1	5,39	16	5,91
2	5,55	32	5,99
4	5,68		

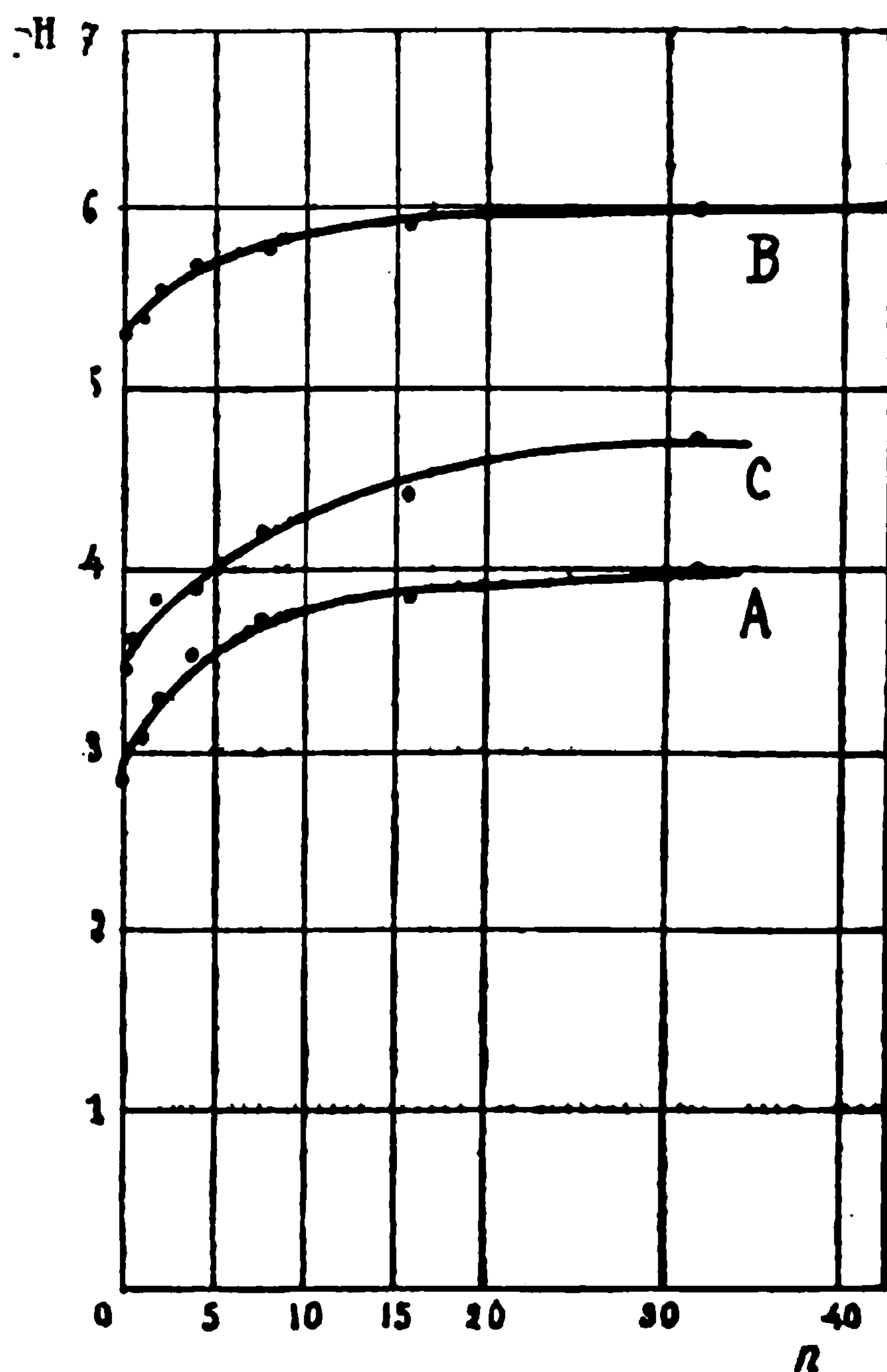


Fig. 1.

Les courbes A et B de la fig. 1 représentent, en fonction de la dilution n, les valeurs de p_H relatives aux diverses dilutions du sol de sulfure d'arsenic et de la suspension de gomme-gutte mesurées trois jours après la dilution. La courbe C reproduit la courbe de dilution de l'acide acétique; ou voit que les trois courbes ont la même allure.

Courbes de neutralisation. — A 50 cm³ du sol ou de la suspension, on ajoute 50 cm³ d'une solution de potasse de diverses normalités et on mesure après le mélange les valeurs de p_H au moyen

d'une électrode à quinhydrone. Le tableau IV représente les valeurs de p_H relatives à la neutralisation d'un sol de sulfure d'arsenic contenant 1g,55 de As^2S^3 par litre : 1° aussitôt après le mélange, 2° 3 jours après. On voit que l'équilibre ne s'établit pas instantanément et qu'une légère dissociation se produit après le mélange, dans le cas de faibles additions de potasse, de manière à entraîner un accroissement du nombre des ions H.

TABLEAU IV.

Normalité de la solution de KOH	pH	
	$t=0$	$t=3$ j.
0	4,13	4,11
2.10^{-4} N	5,81	4,94
4 —	6,35	5,49
8 —	7,50	6,95
16 —	8	7,92
32 —	8,26	8,25
48 —	8,55	8,55
64 —	8,66	8,67
80 —	8,86	8,85
96 —	9,03	
112 —	9,09	
128 —	9,18	
200 —	9,59	

On a répété les mêmes mesures en opérant non plus sur le sol lui-même, mais sur le liquide intermicellaire. Les valeurs ainsi obtenues sont indiquées dans le tableau V.

TABLEAU V.

Normalité de la solution de KOH	pH	Normalité de la solution de KOH	pH
0	4,11	32.10^{-4} N	8,29
2.10^{-4} N	4,31	64 —	8,89
4 —	4,55	96 —	9,11
8 —	4,93	128 —	9,29
16 —	6,14	200 —	9,63

La figure 2 reproduit ces courbes de neutralisation, celle relative au sol étant tracée en trait plein, celle relative au liquide intermi-

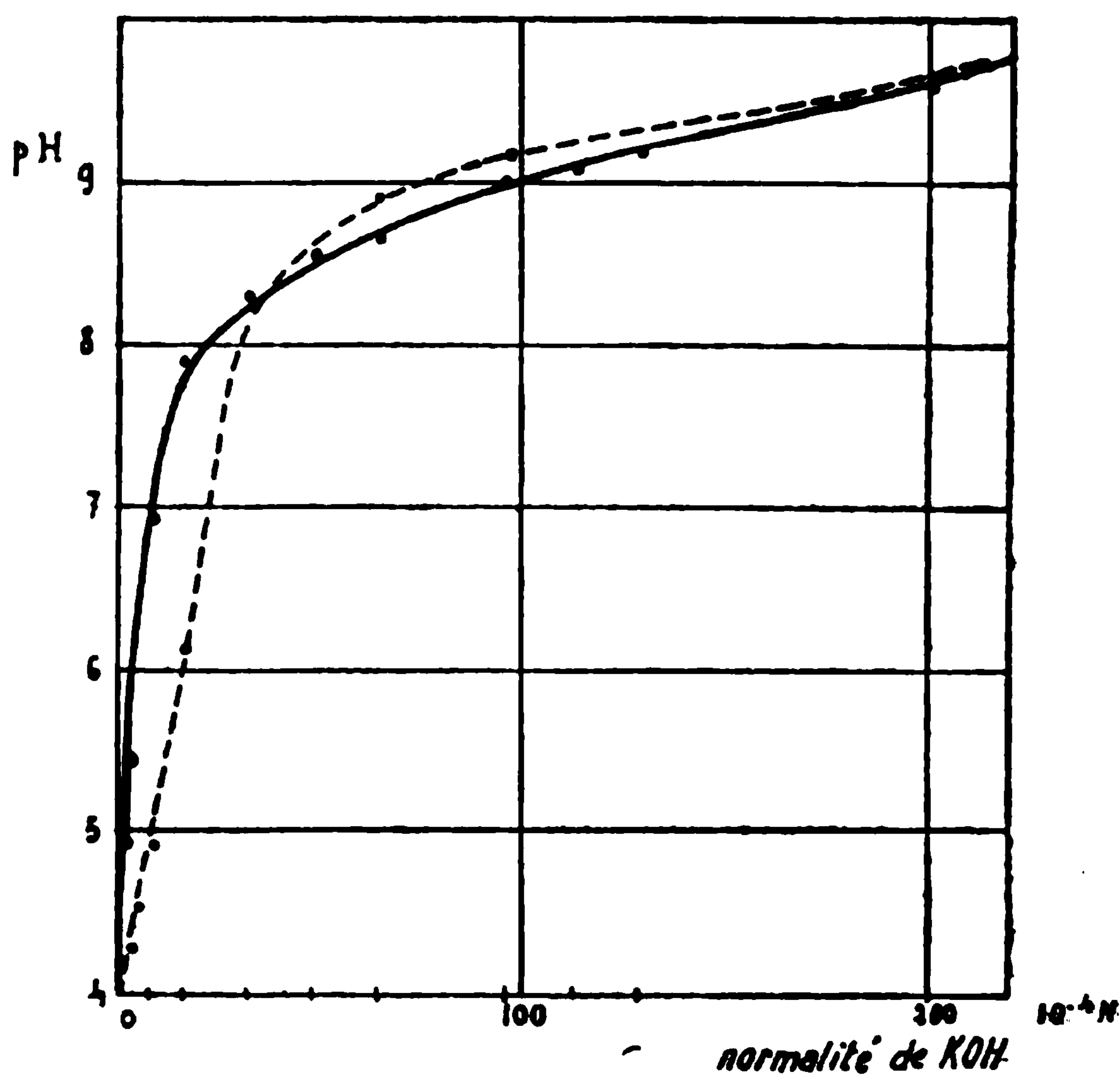


Fig. 2.

cellaire en traits pointillés. Les deux courbes sont analogues à la courbe de neutralisation d'un acide faible, mais le palier de la courbe de neutralisation relative au liquide intermicellaire est à la fois plus élevé et moins étendu. La présence des granules a donc pour résultat d'augmenter l'effet tampon dans le mélange du sol avec une base.

Le tableau VI donne les résultats relatifs à la neutralisation d'une suspension de gomme-gutte contenant 1g,225 de gomme-gutte par litre, les mesures étant faites trois jours après le mélange.

TABLEAU VI.

Normalité de la solution de KOH	pH	Normalité de la solution de KOH	pH
0	5,53	40.10^{-4} N	8,45
1.10^{-4} N	5,72	48 —	8,50
2 —	6,01	56 —	8,68
4 —	6,27	64 —	8,77
8 —	6,77	72 —	8,80
16 —	7,67	80 —	8,86
24 —	7,96	90 —	8,97
32 —	8,30	100 —	9,07

La figure 3 reproduit cette courbe de neutralisation. Elle est tout à fait analogue à celle que donne un acide faible.

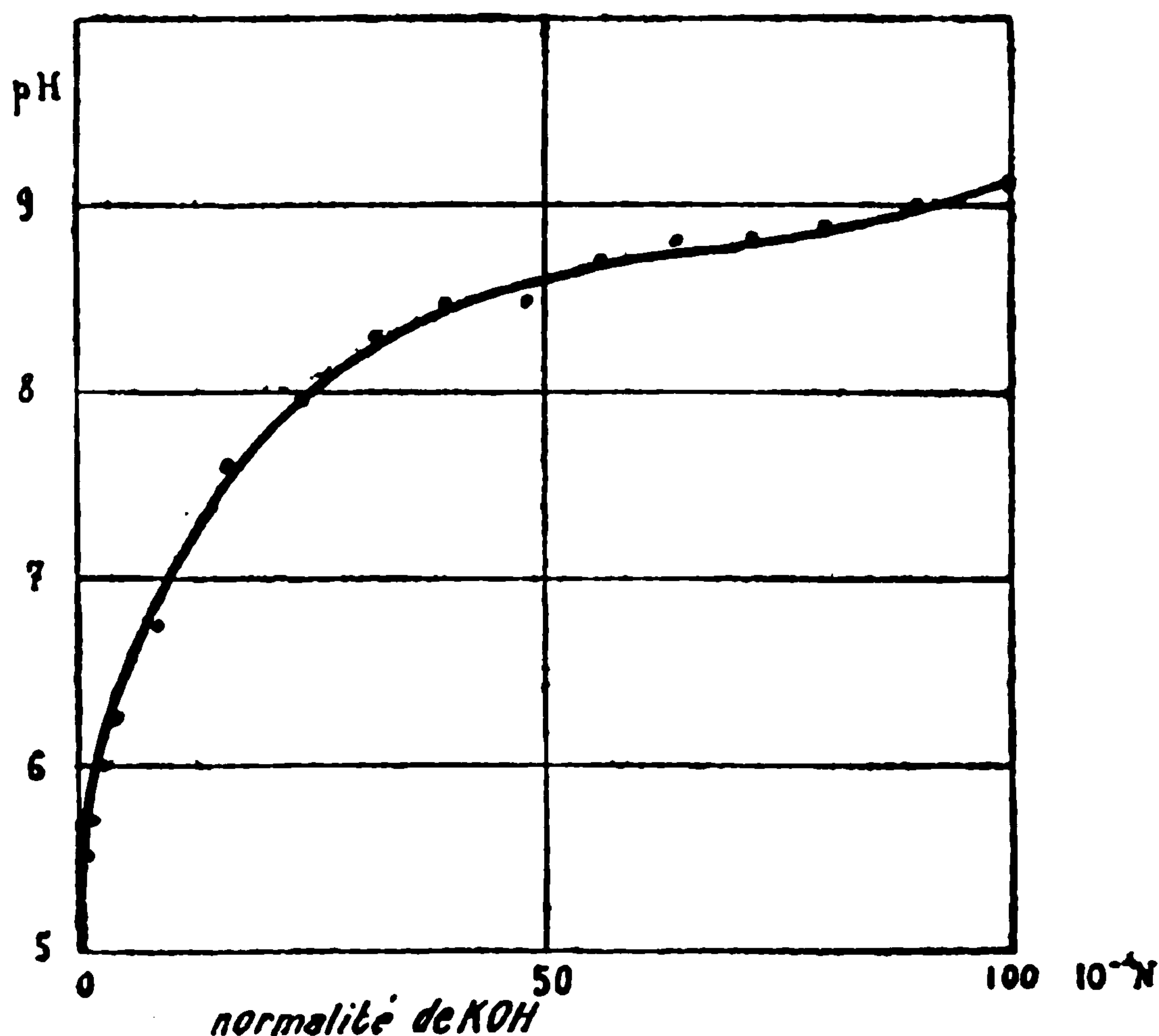


Fig. 3.

En résumé, tant du point de vue de la dilution que du point de vue de la neutralisation par une base, les sols de sulfure d'arsenic et les suspensions de gomme-gutte se comportent comme les acides faibles analogues à l'acide acétique. Cependant il importe de signaler que dans l'un et l'autre cas l'équilibre met un temps appréciable à s'établir, ce qui indique qu'il se produit une évolution dans la structure et la composition des micelles.

Laboratoire de Chimie-Physique
Faculté des Sciences de Dijon.

N° 87. — Méthode d'obtention de spectres simplifiés; par M. BOUCHETAL de la ROCHE.

(22.6.1929.)

Dans les travaux courants de l'analyse spectrale, le spectroscopiste est souvent gêné par la richesse en raies des spectres de certains éléments tels que le fer, le nickel, le manganèse, par exemple.

La recherche des raies ultimes permet de reconnaître assez rapidement les éléments présents dans le corps expérimenté.

Mais cette recherche n'est quelquefois pas aussi simple qu'on se le figure dans le cas des spectres très compliqués.

J'ai étudié pour les besoins de l'analyse chimique courante une méthode de production de spectres simplifiés qui, en éliminant une grande partie des radiations d'un spectre déterminé et en ne laissant subsister que les raies principales, permet d'identifier très rapidement les éléments présents.

La méthode est la suivante :

On dispose horizontalement au-dessus d'un bec Méker de 30 mm. de diamètre deux électrodes en charbon lavé aux acides et aussi pur que possible, de façon à ce que celles-ci baignent lègèrement dans la flamme ce qui fixe leur écartement à environ 25 mm. On fait passer la décharge d'un condensateur de 0,01 à 0,02 microfarad de capacité dans le circuit duquel on a intercalé une self de 0,02 à 0,05 Henry. En même temps on pulvérise dans la flamme la solution à analyser. Il se produit dans ces conditions une étincelle longue traversant toute la flamme. On projette l'image de la partie centrale de cette étincelle sur la fente du spectrographe au moyen d'une lentille.

On obtient dans ces conditions des spectres très simples ou n'apparaissent que les raies principales et les raies ultimes; si la self-induction est suffisante, le spectre est réduit aux *seules raies ultimes*.

La self-induction a fait complètement disparaître le spectre du gaz ambiant qui se réduit à la raie rouge de l'hydrogène H 6.561 et aux quelques bandes du carbone et du cyanogène telle que Cy 4.216 et Cy 3.883.

Dans la partie du spectre photographiable avec un spectrographe en verre, on obtiendra des spectres réduits à 3 ou 4 raies.

Par exemple :

Calcium, 4.227 — 3.969 — 3.934 ; *Baryum*, 5.536 — 4.934 — 4.554 ; *Strontium*, 4.610 — 4.215 — 4.077: *Zinc*, 4.810 — 4.722; *Fer*, 4.405 — 4.384 — 4.325 — 4.308 — 4.272 ; *Chrome*, 4.289 — 4.274 — 4.254 ; *Manganèse*, 4.034 — 4.033 — 4.030.

Dans la partie ultra-violette, on obtiendra :

Fer, 2.755 — 2.749 — 2.746 — 2.739 — 2.632 — 2.611 — 2.607 — 2.599 — 2.382 ; *Chrome*, 3 605 — 3.584 — 3.579 — 3.132 — 3.121 — 2.836 ; *Manganèse*, 2.605 — 2.593 — 2,576.

Ces raies appartiennent en général, soit à l'atome neutre, soit à l'atome une fois ionisé.

L'identification des raies sur un spectrogramme devient des plus faciles.

C'est ainsi que si l'on photographie par cette méthode avec un spectrographe en verre le spectre d'un mélange de sel de chrome de fer et de manganèse, qui, par les méthodes ordinaires se traduirait sur le cliché par plusieurs milliers de raies, on obtient un spectrogramme de onze raies, à savoir, les deux triplets du chrome et du manganèse et le groupe de raies du fer signalé ci-dessus.

La sensibilité de la méthode est suffisante pour les travaux courants. Elle est insuffisante dans les recherches de traces faibles d'éléments.

N° 88. — Action des rayons ultra-violets sur les composés minéraux, IIe mémoire. E. MONTIGNIE.

(9.7.1929.).

Dans le mémoire précédent, j'avais indiqué l'action des rayons ultra-violets sur les composés du potassium et de l'ammonium. J'ai

Composés	Nombre de jours de contact avec la plaque sensible	Résultats
Lithine	25 jours	Impression nette
Carbonate de lithium	—	— —
Carbonate de calcium	80 jours	Impression très nette
Fluorure —	—	— —
Phosphate tricalcique	—	— —
Oxalate de calcium	—	— —
Sulfate de baryum	—	— —
Carbonate de baryum	—	— —
Sulfate de strontium	—	— —
Carbonate de strontium	—	— un peu faible
Hydrate d'aluminium	25 jours	Impression assez faible
Oxyde de chrome Cr^2O^3	—	— très nette
Oxyde ferrique Fe^2O^3	15 jours	— —
Hydrate de nickel	25 jours	— —
Oxyde cuivrique	—	— —
— mercurique	—	— —
— jaune	—	— —
— rouge	—	— un peu pl. faible
Iodure mercurique	15 jours	— très nette
Chlorure de plomb	25 jours	— —
Iodure de plomb	15 jours	— —
Bioxyde de manganèse	25 jours	— —
Carbonate de bismuth	25 jours	Impression très nette
Anhydride arsénieux	—	— assez faible
Oxyde d'antimoine Sb^2O^3	—	— —
Sulfure — —	15 jours	— très nette
Oxyde d'uranium U^3O^8	5 jours	— très forte
Uranate de potassium	—	— —
Chlorure de thallium	25 jours	— faible
Iodure de thallium	—	— —

entrepris d'étendre cette étude à tous les sels pour juger les différences d'action sur les composés minéraux.

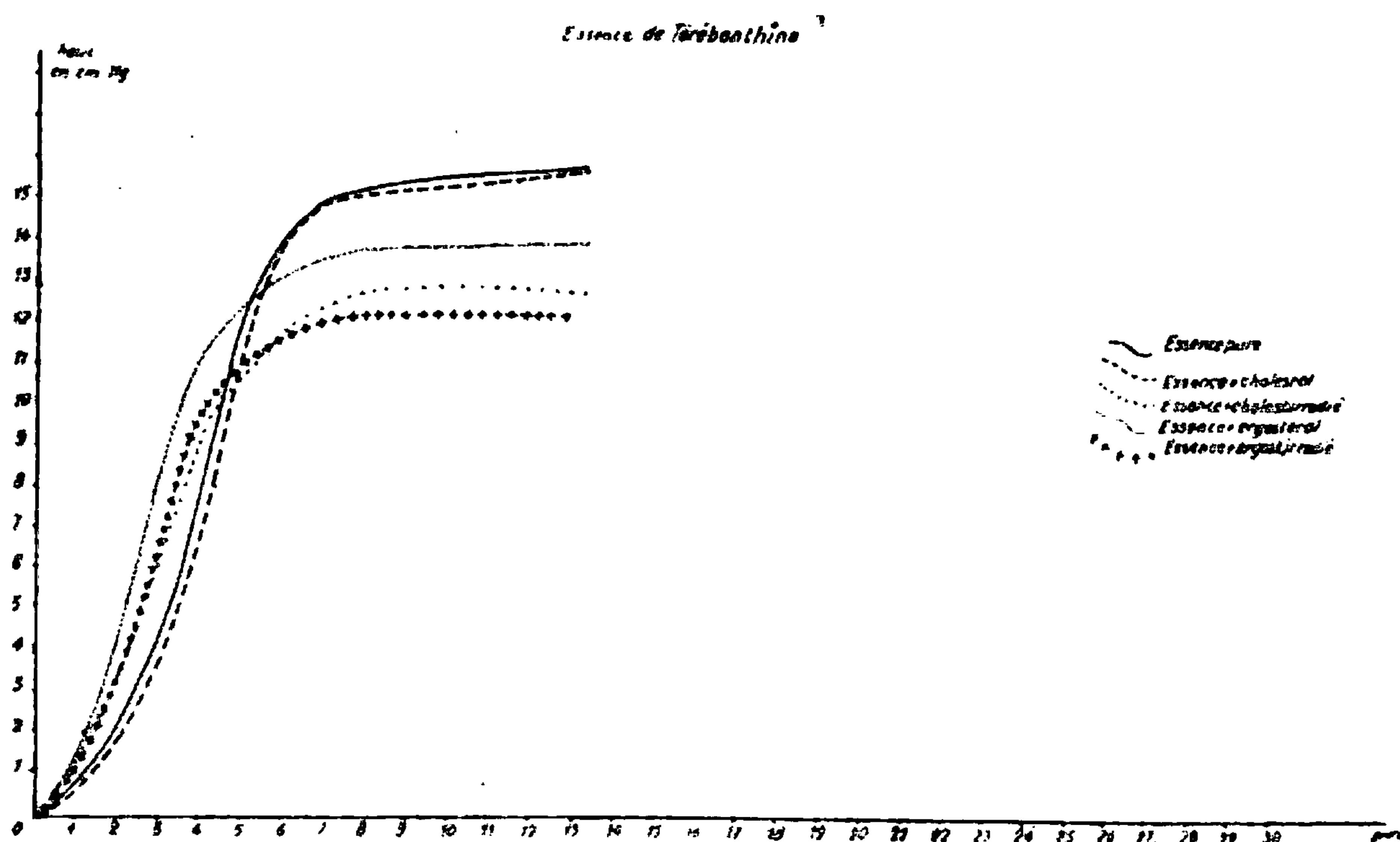
Le tableau ci-dessus donne les résultats obtenus par irradiation d'une durée de 1 heure.

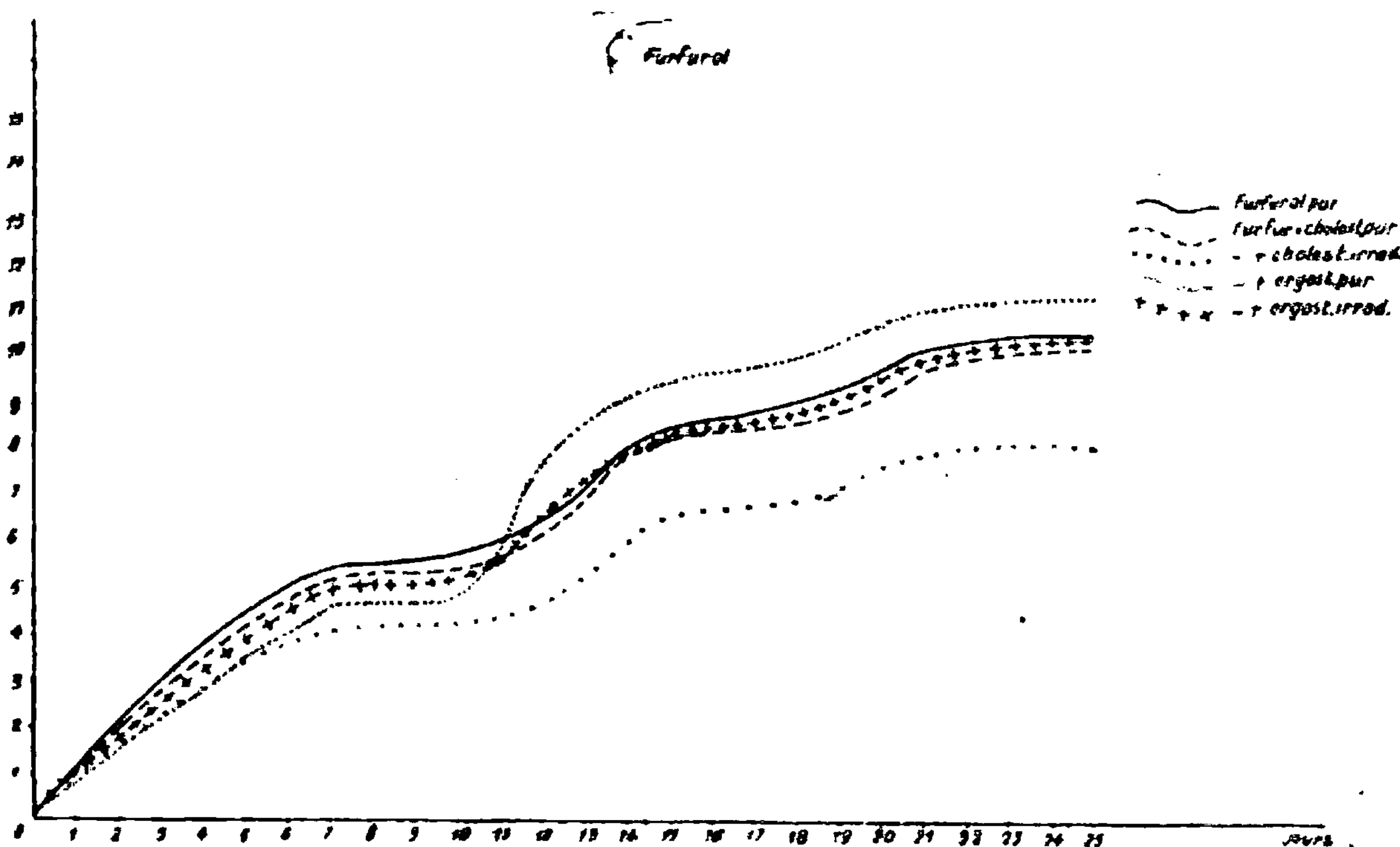
N° 89. — Sur l'action antioxygène du cholestérol et de l'ergostérol (IXe mémoire), par E. MONTIGNIE.

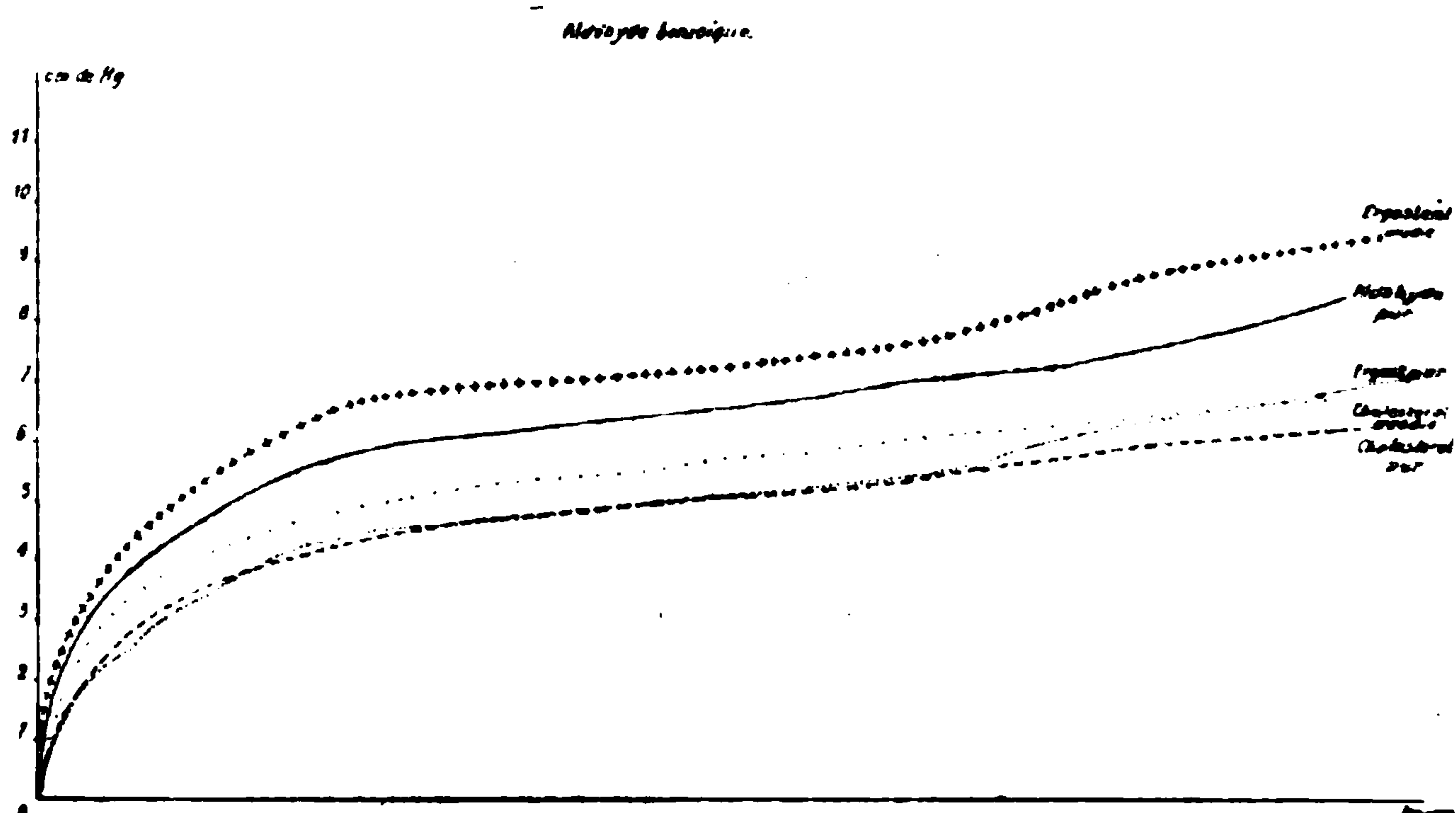
(17.7.1929.).

Désirant nous rendre compte, s'il existait une différence profonde dans la constitution des stérols ordinaires (cholestérol et ergostérol) et des mêmes stérols irradiés, nous avons essayé l'action antioxygène selon le dispositif que Ch. Moureu a employé à maintes reprises pour l'étude d'un grand nombre de composés.

L'examen des courbes que nous avons obtenues en employant l'aldéhyde benzoïque, le furfurol, l'essence de térébenthine, purs ou







additionnés de 1 0/0 de stérol pur ou irradié montre qu'elles sont très peu différentes les unes des autres. Par conséquent nous pouvons déduire de cette expérience :

1° que tous ces composés sont très peu antioxygènes.

2° qu'il n'existe pas de différences de constitution entre les stérols ordinaires et les stérols irradiés.

Ce qui semblerait prouver que ces stérols, sous l'action des rayons ultra-violets, ne subissent pas de modification profonde dans leur constitution (formation de composés cétoniques pour certains auteurs) et que nous n'avons affaire qu'à une impureté comme nous l'avons montré dans le mémoire précédent.

N° 90. — Sur le citronnellol secondaire; par Jean DŒUVRE.

(31.5.1929.)

Nous désignons sous le nom de citronnellol secondaire le diméthyl-2.6-octène-2-ol-7 que nous avons préparé de deux façons différentes : *a*) par l'action du bromure de méthylhepténylmagnésium sur l'éthanal ; *b*) à partir de l'éther glycidique de la méthylhepténone.

1° *Condensation du bromure de méthylhepténylmagnésium avec l'éthanal.*

Nous avons décrit antérieurement (1) l'obtention du bromure de méthylheptényle, $CH^3-\overset{\overset{CH^3}{|}}{C}=CH-CH^2-CH^2-CHBr-CH^3$; 86 gr. de cet éther bromhydrique ont été transformés en organomagnésien correspondant, en présence d'une trace d'iode et de 120 cc. d'éther

(1) Dœuvre, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. 45, p. 351.

anhydre. Ce magnésien a été refroidi dans la glace, puis additionné, progressivement et en agitant, d'une solution, maintenue vers 0°, comprenant 19gr,8 d'éthanal et 40 cc. d'éther anhydre. Après avoir abandonné le mélange pendant deux heures à la température ordinaire, il a été procédé à la décomposition, par de l'eau acétique, à la manière habituelle.

Après plusieurs rectifications il a été obtenu :

1° Une fraction...........	Eb_{760} = 113–120° (5 gr.)
2° —	Eb_{13} = 75–95° (10 gr.)
3° —	Eb_{13} = 100–101° (30 gr.
4° Un résidu.............	7 gr.

La première fraction, Eb_{760} = 119-120°, possédant un indice de brome égal à 123 0/0, est constituée par un mélange d'hydrocarbures (2) C^8H^{16} et C^8H^{14}. La formation de ces carbures représente un phénomène identique à celui observé par Tchelinzeff (3), lequel a obtenu du propane et du propène dans l'action du magnésium sur l'iodure d'isopropyle.

La deuxième fraction, Eb_{13} = 75–95°, donnant un précipité de CHI^3 avec I + NaOH, contient une méthylcétone. Après une nouvelle rectification, il a été isolé une portion, Eb_{13} = 84-87°, constituée vraisemblablement en majeure partie par la cétone : $CH^3\text{-}C(CH^3){=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH(CH^3)\text{-}CO\text{-}CH^3$; le dosage du group. -CO-CH^3, dans ce liquide, par la méthode de Messinger (I + NaOH) a donné une teneur de 92 0/0.

Cette cétone, obtenue par déshydrogénation du citronnellol secondaire, comme nous l'indiquons plus loin, bout à 87° sous 13mm.; sa formation semble devoir s'interpréter de la manière suivante : l'obtention de l'organomagnésien du bromure de méthylheptényle n'est pas quantitative et en ajoutant la quantité théorique d'éthanal nous avons un excès de ce dernier par rapport au magnésien. L'alcoolate magnésien secondaire, $CH^3\text{-}C(CH^3){=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH(CH^3)\text{-}CHOMgBr\text{-}CH^3$, réagira sur l'éthanal en excès pour donner de l'éthanol, tandis qu'il se transformera, lui-même, en la cétone correspondante, conformément aux observations de Meerwein et Schmidt (4), relatives à l'action rédactrice des alcoolates magnésiens sur les aldéhydes.

La troisième fraction, Eb_{13} = 101-103°, est constituée par le *citronnellol secondaire*, liquide d'odeur rosée agréable.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 76,5 ; H 0/0, 13,27. — Calculé pour $C^{10}H^{20}O$: C 0/0, 76,85; H 0/0, 12,90.

Constantes physiques : d_4^{16} = 0,857; n_α^{16} = 1,4512; n_D^{16} = 1,4570 n_β^{16} = 1,4637.

(2) DŒUVRE, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. 45, p. 408.
(3) TSCHELINZEFF, *Central Blatt*, 1904, t. 2, p. 183.
(4) MEERWEIN et SCHMIDT, *Lieb. Ann.*, 1925, t. 444, p. 221.

Calculs réfractométriques :

	Rm. α	Rm. D	Rm. β	Rm. β — α
Trouvé	49,36	49,62	50,25	0,89
Calculé pour $C^{10}H^{20}O$ $\overline{\vert}$	49,18	49,44	50,03	0,85
E. M.	0,18	0,18	0,22	0,04
E. Σ.	0,12	0,12	0,14	4 0/0

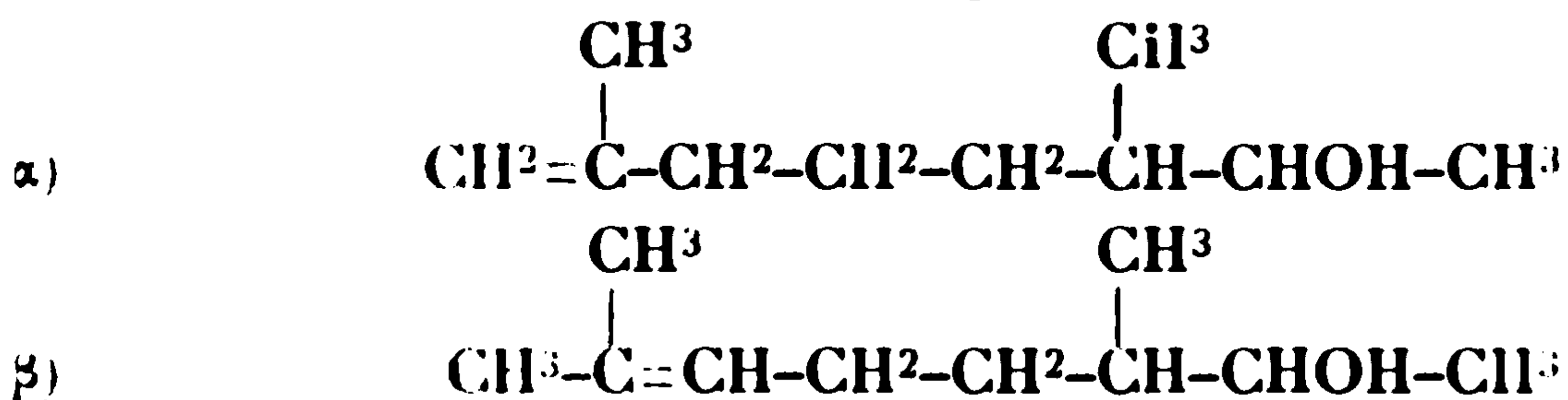
Viscosité .... $\eta_{16,8} = 0,0994$
Tension superficielle (5). $\gamma_{17} = 28,4$ dyn./cm.
Parachor observé .... = 421,1 } Différence = 1 0/0
Parachor calculé (6)..... = 426,5 }

$$\frac{\text{Parachor}}{\text{Rm. D}} = 8,49$$

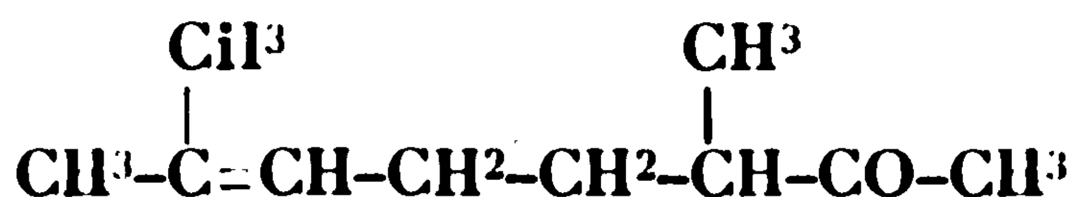
Le bromure de méthylheptényle primitif étant un mélange (7) des deux formes isomériques : α (méthylénique) 22 0/0 et β (isopropylidénique) 76 0/0, le citronnellol secondaire obtenu a été examiné par la méthode d'ozonisation quantitative décrite antérieurement (8) et nous avons trouvé :

Aldéhyde formique	7 0/0	forme α 20 0/0
Acide formique	13 0/0	
Acétone	78 0/0	forme β 78 0/0

Le corps obtenu est uu mélange des isomères α et β ·



Diméthyl-2-6-octène-2-one-7.



Cette cétone a été formée, à partir du citronnellol secondaire, par déshydrogénation catalytique au moyen du cuivre réduit.

(5) Mesurée par la méthode de pesée des gouttes, avec liquide de référence le rhodinol Barbier possédant $\gamma_{17} = 28,8$ dyn./cm. (Dœuvre, Thèse doctorat, Lyon, 1928, p. 79).

(6) Parachor de OH = 30,4, Bhatnagar et Singh, *J. chim. phys.*, 1928. t. **25**, p. 21.

(7) Dœuvre, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. **45**, p. 360.

(8) Dœuvre, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. **45**, p. 140.

Le catalyseur a été préparé de la manière suivante : SO^4Cu a été traité, au voisinage de 100°, par un léger excès de NaOH, puis, après lavage, $Cu(OH)^2$ monté sur une toile de cuivre a été réduit à 300°, dans un courant d'hydrogène.

La déshydrogénation de l'alcool a été réalisée, sous une pression de 15 mm., à 250°.

Après plusieurs rectifications, il a été isolé une fraction, $Eb_{13}=87°$, correspondant à la cétone cherchée et se présentant comme un liquide incolore, d'odeur légèrement camphrée. Le rendement est de l'ordre de 50 0/0.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 77,4; H 0/0, 12,0. — Calculé pour $C^{10}H^{18}O$ C 0/0, 77,8; H 0/0, 11,8.

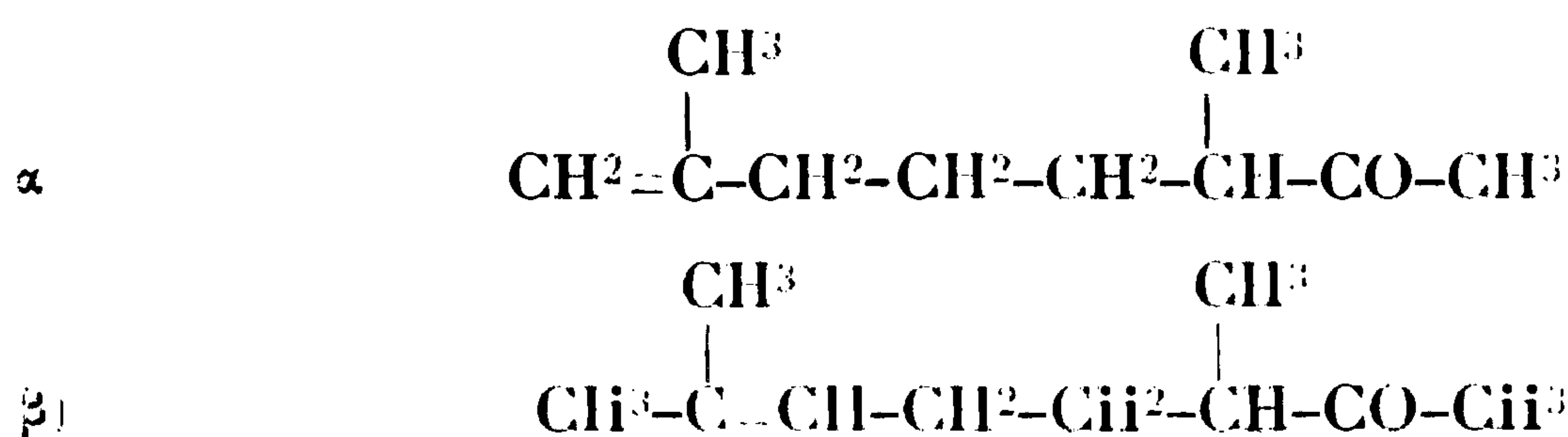
Indice de brome = 103 0/0 (par BrK + BrO^3K après 16 m. de contact). Cette cétone, additionnée de nitroprussiate de soude et de soude, donne une coloration rouge virant au rose par l'acide acétique. Elle donne immédiatement un précipité de CHI^3 avec I + NaOH, le dosage du groupement CH^3-CO- indique 101 0/0, en utilisant la méthode de Messinger, à l'hypoiodite de soude, en présence d'une petite quantité de pyridine pour dissoudre la cétone et avec un temps de contact de 15 minutes :

Constantes physiques : $d_4^{15,2} = 0,851$; $n_\alpha^{15,2} = 1,4434$; $n_D^{15,2} = 1,4461$; $n_\beta^{15,2} = 1,4529$.

	Rm. α	Rm. D	Rm. β	Rm. β — α
Trouvé	48,06	48,31	48,95	0,89
Calculé pour $C^{10}H^{18}O$ $\overset{=}{|}$...	47,67	47,92	48,51	0,854
E. M.	0,39	0,39	0,44	0,036
E. Σ.	0,26	0,26	0,29	4 0/0

La cétone, additionnée d'acétate de potasse et de chlorhydrate de semicarbazide, après un temps de contact de plusieurs jours, a donné une masse gommeuse à partir de laquelle nous n'avons pas pu obtenir des cristaux.

L'alcool primitif employé étant un mélange des deux formes α et β, la cétone obtenue est vraisemblablement formée par les deux isomères suivants :



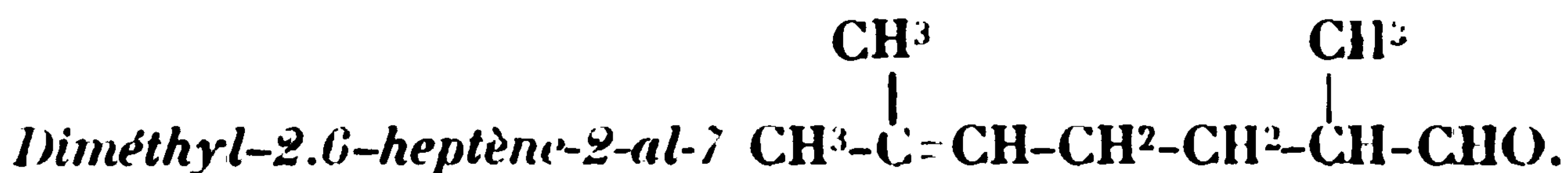
2° *Ether glycidique de la méthylhepténone naturelle.*

Cet éther glycidique a été obtenu antérieurement par Verley (9) en appliquant la méthode de Darzens (10) à la méthylhepténone naturelle.

Dans un mélange équimoléculaire de méthylhepténone et de chloracétate d'éthyle refroidi à — 5°, on ajoute progressivement une molécule d'éthylate de soude sec et pulvérisé, on abandonne à la température ordinaire pendant 16 heures, puis on chauffe au bain-marie durant 6 heures, on verse alors dans la glace acidulée par CH^3COOH et on extrait à l'éther.

A la rectification, on obtient du chloracétate d'éthyle n'ayant pas réagi, de l'éther éthoxyacétique et une quantité importante de méthylhepténone récupérée. L'éther glycidique est isolé à 143-145°$_{corr.}$ sous 18 mm. et se présente comme un liquide incolore, d'odeur fruitée. En utilisant une mol./gr. de méthylhepténone nous avons obtenu 60 gr. d'éther glycidique.

Indice de saponification. — Trouvé : 268; calculé : 264,5
Constantes physiques : d_4^{18} = 0,978 n_D^{18} = 1,4540
Rm. observée = 58,75 Rm. calculée = 58,12



Diméthyl-2.6-heptène-2-al-7 $CH^3-C(CH^3)=CH-CH^2-CH^2-CH(CH^3)-CHO$.

Cet aldéhyde est obtenu à partir de l'éther glycidique décrit précédemment, lequel est saponifié par chauffage à l'ébullition, pendant 30 minutes, avec une solution alcoolique de potasse à 10 0/0 employée avec un léger excès sur la théorie. On ajoute de l'eau, puis de l'éther et enfin de l'acide sulfurique à 10 0/0, en quantité correspondante à la potasse employée, pour mettre en liberté l'acide glycidique. On extrait à l'éther, lave, sèche et rectifie. A côté d'une quantité importante de produits bouillant au-dessus de 145° sous 19 mm., il a été isolé une fraction, Eb_{19} = 80°, constituée par le *diméthylhepténal*.

Analyse. — **Trouvé : C 0/0, 76,6; H 0/0, 11,4. — Calculé pour $C^9H^{16}O$: C 0/0, 77,1; H 0/0, 11,4.**

Constantes physiques : $d_4^{17,5}$ = 0,853 $n_D^{17,5}$ = 1,4447

Rm. observée = 43,7 Rm. calculée = 43,30
Tension superficielle (11) γ_{17} = 28,7 dyn./cm.
Parachor observé...... = 380,9
Parachor calculé....... = 383,2 } **Différence = 0,6 0/0**

$$\frac{\text{Parachor}}{\text{Rm.}} = 8,71$$

(9) VERLEY, *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. **35**, p. 608.
(10) DARZENS, *C. R.*, 1904, t. **139**, p. 1214.
(11) Méthode de pesée des gouttes, avec liquide de référence le méthylhepténol γ_{17} = 27,8, DŒUVRE, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. **45**, p. 354.

Le diméthylhepténal, obtenu avec un rendement de 30 0/0, est un liquide incolore, d'odeur citronnée, recolorant en rouge le réactif de Schiff, réduisant à froid le nitrate d'argent sodo-ammoniacal, à chaud l'iodomercurate de potasse en milieu alcalin, et présentant la réaction de Legal.

Cet aldéhyde, condensé avec CH^3MgI, a permis d'obtenir, avec un rendement de 60 0/0. un liquide incolore, d'odeur rosée, $Eb_{19} = 106\text{-}108°$, constitué par le *citronnellol secondaire*.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 76,4; H 0/0, 12,9. — Calculé pour $C^{10}H^{20}O$: C 0/0, 76,85; H 0/0, 12,90.

Constantes physiques : $d_4^{18} = 0,858$ $n_D^{18} = 1,4557$
Rm. observée = 49,4 Rm. calculée = 49,44
Tension superficielle (12) $\gamma_{17} = 28,5$ dyn./cm.
Parachor observé ...... = 420,0 } Différence = 1,5 0/0
Parachor calculé....... = 426,5 }
$\frac{\text{Parachor}}{\text{Rm.}} = 8,49$

Nous avons montré antérieurement (13) que la méthylhepténone naturelle est un mélange de deux formes isomériques α et β, avec une grande prédominance de cette dernière, il est donc vraisemblable de penser que les corps préparés ci-dessus, à partir de la méthylhepténone, sont constitués par des mélanges des formes α et β, en proportions sensiblement identiques à celles de la cétone primitive.

Diméthyl-2.6-nonène-2-ol-7 $CH^3\text{-}C(CH^3)\text{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH(CH^3)\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}CH^3$.

Cet alcool a été obtenu par l'action du bromure de méthylhepténylmagnésium sur le propanal. C'est un liquide incolore, d'odeur rosée faible, bouillant à 114-116° sous 16 mm.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 77,1; H 0/0, 13,0. — Calculé pour $C^{11}H^{22}O$: C 0/0, 77,5; H 0/0, 12,77.

Constantes physiques : $d_4^{15} = 0,856$ $n_D^{15} = 1,4513$
Rm. observée = 53,9 Rm. calculée = 54,05
Tension superficielle (14) $\gamma_{17} = 28,4$ dyn./cm.
Parachor observé ...... = 460,1 } Différence = 1,2 0/0
Parachor calculé....... = 465,5 }
$\frac{\text{Parachor}}{\text{Rm.}} = 8,54$

(Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences de Lyon.)

(12) Méthode de peser des gouttes avec le rhodinol Barbier comme liquide de référence.

(13) GRIGNARD, DŒUVRE et ESCOURROU, *C. R.*, 1923, t. **177**, p. 669. — DŒUVRE, *Thèse doctorat*, Lyon, 1928, p. 41.

(14) Méthode de pesée des gouttes avec le rhodinol Barbier comme liquide de référence.

N° 91. — Sur une méthode de préparation de la forme énolique de l'éther acétyl-acétique; par M. Georges MINGASSON.

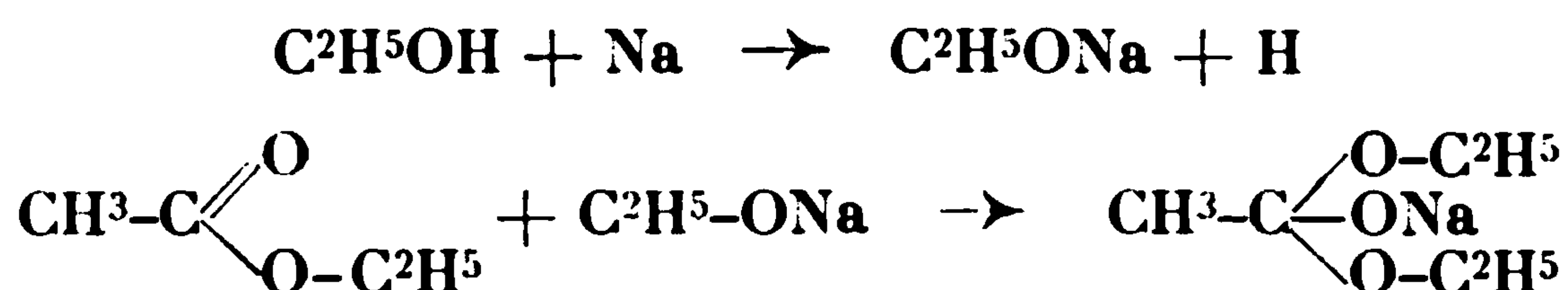
(13.6.1929).

Différents auteurs ont constaté que l'éther acétyl-acétique était toujours constitué par un mélange en proportion variable de forme cétonique : CH^3-CO-CH^2-$COOC^2$-H^5 et de forme énolique : CH^3-C(OH)=CH-$COOC^2H^5$. C'est ainsi que Meyer et Schoeller (1), puis Meyer Hopff (2), réussirent, en distillant de l'éther acétyl-acétique sous 2 m/m de pression, à isoler une première fraction, contenant 80 0/0 de forme énolique. En soumettant ce produit à une deuxième rectification, d'une façon aseptique, dans un appareil en quartz en présence d'acide phtalique, ces auteurs arrivent à une séparation à peu près complète. Ils déterminent la teneur en énol par des mesures d'indice de réfraction et par extrapolation, ils trouvent comme indice de l'énol pur : $n_D^{10}=1,4477$.

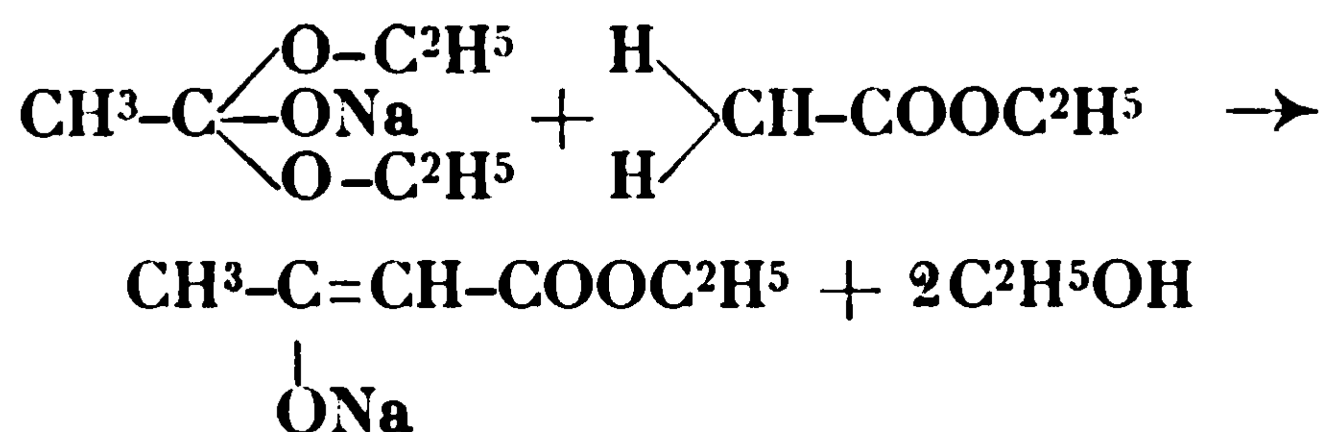
Rumeau (3) et Grossmann (4) ont étudié l'équilibre céto-énolique de l'éther acétylacétique, ainsi que l'influence de différentes substances en tant que stabilisateurs et accélérateurs. Rumeau a montré que la composition de l'éther acétyl-acétique dépendait de la température. La proportion de cétone augmente avec la température. A 20°, on trouve 7 0/0 de forme énolique. Que l'on parte d'énol pur ou de cétone pure, on aboutit finalement à l'éther d'équilibre.

L'existence de ce mélange peut s'expliquer en quelque sorte si l'on envisage la méthode classique de préparation de l'éther acétyl-acétique. (Condensation de l'acétate d'éthyle (— 2 mol.) en présence de sodium (— 1 mol.) —) On peut admettre au début que l'éther acétique contient des traces d'alcool (ces deux corps distillant sensiblement à la même température. Il se forme de l'éthylate de sodium, qui sert d'agent de condensation :

$$C^2H^5OH + Na \rightarrow C^2H^5ONa + H$$



Ce complexe réagit sur une deuxième molécule d'éther acétique :



(1) Meyer et Schoeller, Zentral blatt; 1920, III, 665.
(2) Meyer et Hopff, Zentral blatt; 1921, I, 898.
(3) Rumeau, Bl; 1924, 35, p. 762.
(4) Grossmann, Z. f. ph. Ch; 1924, 109, p. 305.

On obtient le dérivé sodé de la forme énolique et il se forme de l'alcool qui permet à la réaction de se poursuivre.

On continue la préparation en décomposant par un acide le dérivé sodé obtenu. On devrait arriver théoriquement à la forme énolique de l'éther acétyl-acétique. Celle-ci n'étant pas stable, surtout dans les conditions de l'expérience, se tautomérise aussitôt.

Nous avons eu l'idée de modifier cette deuxième partie de la préparation concernant la décomposition du dérivé sodé, dans le but de fixer cette forme énolique fugitive à l'état de composé stable en l'étherifiant.

Pour cela, nous avons fait agir sur le dérivé sodé obtenu, du chlorure d'acétyle pur, en évitant soigneusement toute trace d'humidité. La réaction se produit normalement, il se sépare du chlorure de sodium, et par rectification de la partie liquide, nous avons obtenu un corps bouillant à 90°-91° que nous avons identifié comme étant l'éther acétique de la forme énolique cherchée. Une saponification ménagée conduit à l'énol.

Partie expérimentale. — Le dérivé sodé obtenu dans la première partie de la préparation constitue une substance solide, blanche. Celle-ci est désagrégée, puis introduite dans un ballon relié à un réfrigérant ascendant et recouverte d'éther anhydre. On fait couler goutte à goutte dans le mélange, un défaut de chlorure d'acétyle, dilué dans de l'éther en excès. La réaction se déclare assez vivement, l'éther entre en ébullition, les grumeaux solides se dissolvent peu à peu, et il se précipite des cristaux blancs de chlorure de sodium. La réaction terminée, le mélange ne doit pas être acide; la partie liquide est séparée, puis soumise à une rectification, sous pression réduite. Il passe d'abord un peu d'acétate d'éthyle mais la presque totalité du produit passe de 85° à 92°, sous 10 m/m. Après plusieurs rectifications, on isole un liquide, passant à 90-91°, sous la même pression.

Identification de l'acétate d'énol. — Nous avons identifié ce produit comme étant de l'acétate de la forme énolique cherchée. C'est un liquide incolore, stable, d'une odeur assez agréable. Il a pour constantes physiques :

Eb. = 10 mm. : 90–91°

$\alpha_D^{17} = 12°,55'$ $n^{17} = 1,46906$ $d^{17} = 1,0989$

R.M. ....
- Calculée pour $CH^3-C=CH-CO-C^2H^5$ (avec O-CO-CH^3 sur le C) ... 42,2
- Trouvée 43,2

Exaltation due à la double liaison conjuguée.

Indice de saponification :

Substance : 0gr,158.

NaOH n/10		
	Calculé	18cc,4
	Trouvé	18cc,5

Passage à la forme énolique. — Nous avons fait des essais de saponification ménagée, en traitant à l'ébullition l'acétate de l'énol par une solution à 1 0/0 d'acide oxalique, qui agit comme stabilisant. On suit la saponification par des mesures au réfractomètre (5).

Nous avons constaté qu'une ébullition d'une demi-heure donnait une saponification complète, sans que la forme énolique ait le temps d'évoluer.

Le produit obtenu a pour constantes :

$$\alpha_D^{12} = 47^\circ,11' \qquad n^{17} = 1,444 \qquad d^{17} = 1,0379$$

R.M.... Calculée pour $CH^3\text{-}C(OH)\text{=}CH\text{-}C(\text{=}O)\text{-}OC^2H^5$...... 32,7
Trouvée.............................. 33,3

Un dosage d'hydrogène actif par le bromure d'éthyl-magnésium donne un dégagement quantitatif de gaz.

Nous mentionnons que l'éther acétylacétique ne donne dans ces conditions qu'un dégagement gazeux correspondant à 40 0/0 environ d'énolisation immédiate.

Le produit obtenu se tautomérise rapidement.

Il résulte de ce travail une méthode chimique simple de préparation de la forme énolique de l'éther acétyl-acétique, que l'on n'avait pu obtenir jusqu'à présent que très rarement par une longue suite de rectifications très minutieuses qui ne conduisent pas à un produit pur.

Ces résultats semblent confirmer, d'autre part, le mécanisme admis précédemment pour la préparation de l'éther acétyl-acétique.

N° 92. — Stabilité comparée des isomères selon leurs spectres d'absorption (deuxième mémoire). — Isomérisation des oxydes d'éthylène et déshydratation de glycols; par Mme RAMART-LUCAS et M. E. SALMON-LEGAGNEUR.

(4.6.1929.)

Il a été établi, dans de précédentes communications (1), que la connaissance des spectres d'absorption dans l'ultra-violet permet généralement de prévoir les transpositions intramoléculaires, quand elles sont déterminées par la chaleur.

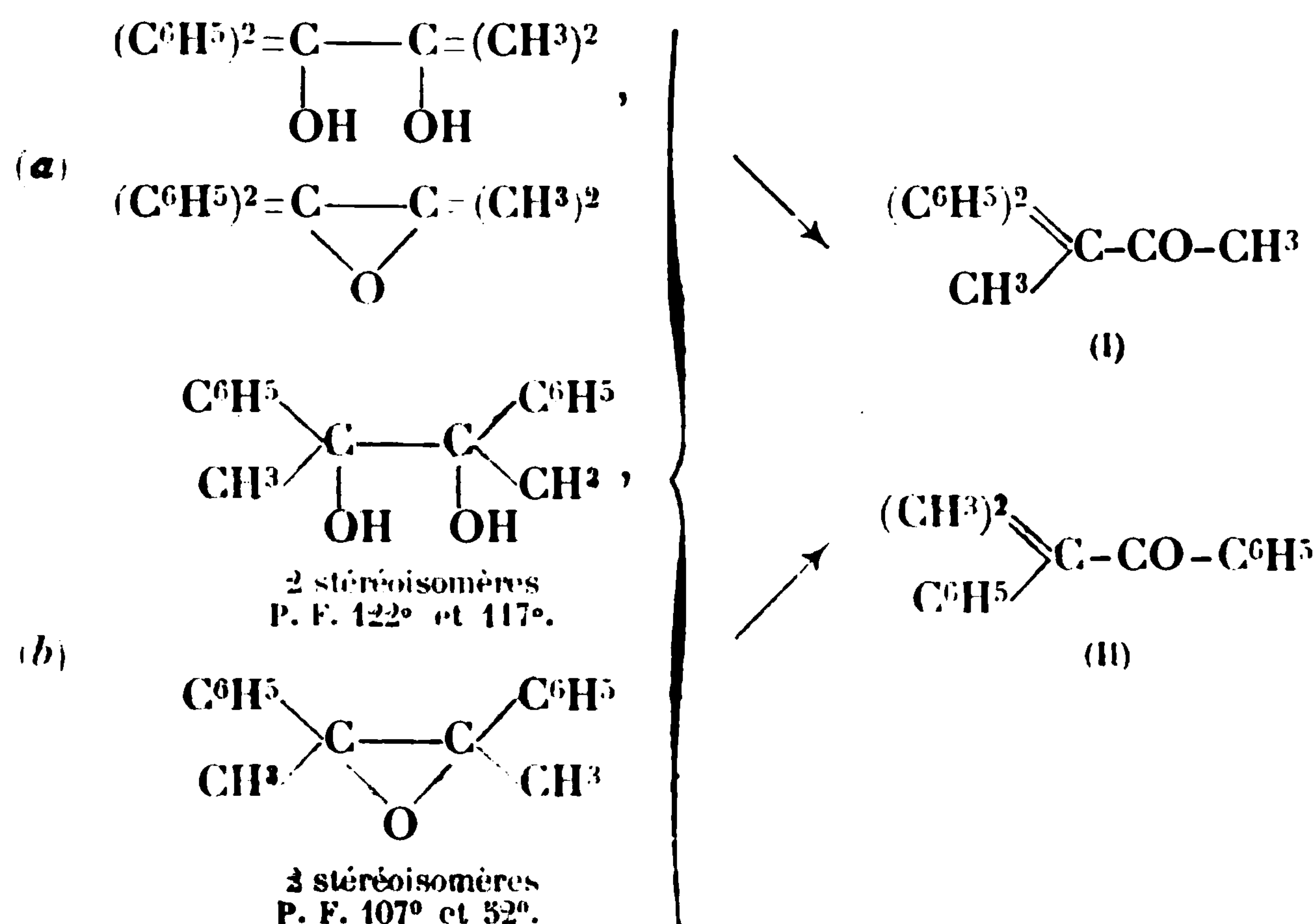
(5) MINGASSON : Thèse doctorat, Lyon, 1927.

(1) Mme RAMART-LUCAS, C. R., 1928, t. 186, p. 1301. — Mme RAMART-LUCAS et M. SALMON-LEGAGNEUR, C. R., 1928, t. 186, p. 1848 — Mme RAMART-LUCAS et M. ANAGNOSTOPOULOS, C. R., 1928, t. 186, p. 1326. — Mme RAMART-LUCAS et Mlle AMAGAT, C. R., 1929, t. 188, p. 636.

Parmi les transformations ainsi prévues et ensuite observées citons : la transformation (par la chaleur) de glycols primaires-tertiaires, et de glycols bisecondaires en aldéhydes ou cétones suivant la température, alors que seule la transformation en aldéhyde avait été signalée; l'isomérisation (également par la chaleur) des aldéhydes en cétones, fait non encore observé.

Rappelons que dans toutes les séries d'isomères que nous avons étudiées, celui dont la branche ascendante de la courbe d'absorption est située le plus près du visible est le plus stable à basse température.

Nous exposerons ici une étude sur l'isomérisation de quelques oxydes d'éthylène et sur la déshydratation des glycols correspondants :



On voit, d'après ces formules, que par isomérisation des oxydes d'éthylène ou par déshydratation des glycols, on peut avoir l'une ou l'autre des cétones isomères : l'α.α-diphénylbutanone (cétone I) ou la diméthylphénylacétophénone (cétone II).

Nous avons mesuré l'absorption de chacun de ces composés (*fig. 1*).

Les courbes d'absorption des cétones sont situées plus près du visible que celles des oxydes d'éthylène isomères; et ceci était à prévoir d'après ce que nous avons dit plus haut. En effet, par la chaleur les oxydes d'éthylène se transforment facilement en aldéhydes ou cétones isomères, ces dernières sont plus stables aux basses températures. Nous avons d'autre part constaté que la courbe d'absorption de la cétone II est plus près du visible que celle de la cétone I sauf dans la région comprise entre 2950 et 3100 Å.

D'après les règles données (2), si en effectuant la déshydratation

(2) Mme Ramart, *loc. cit.*

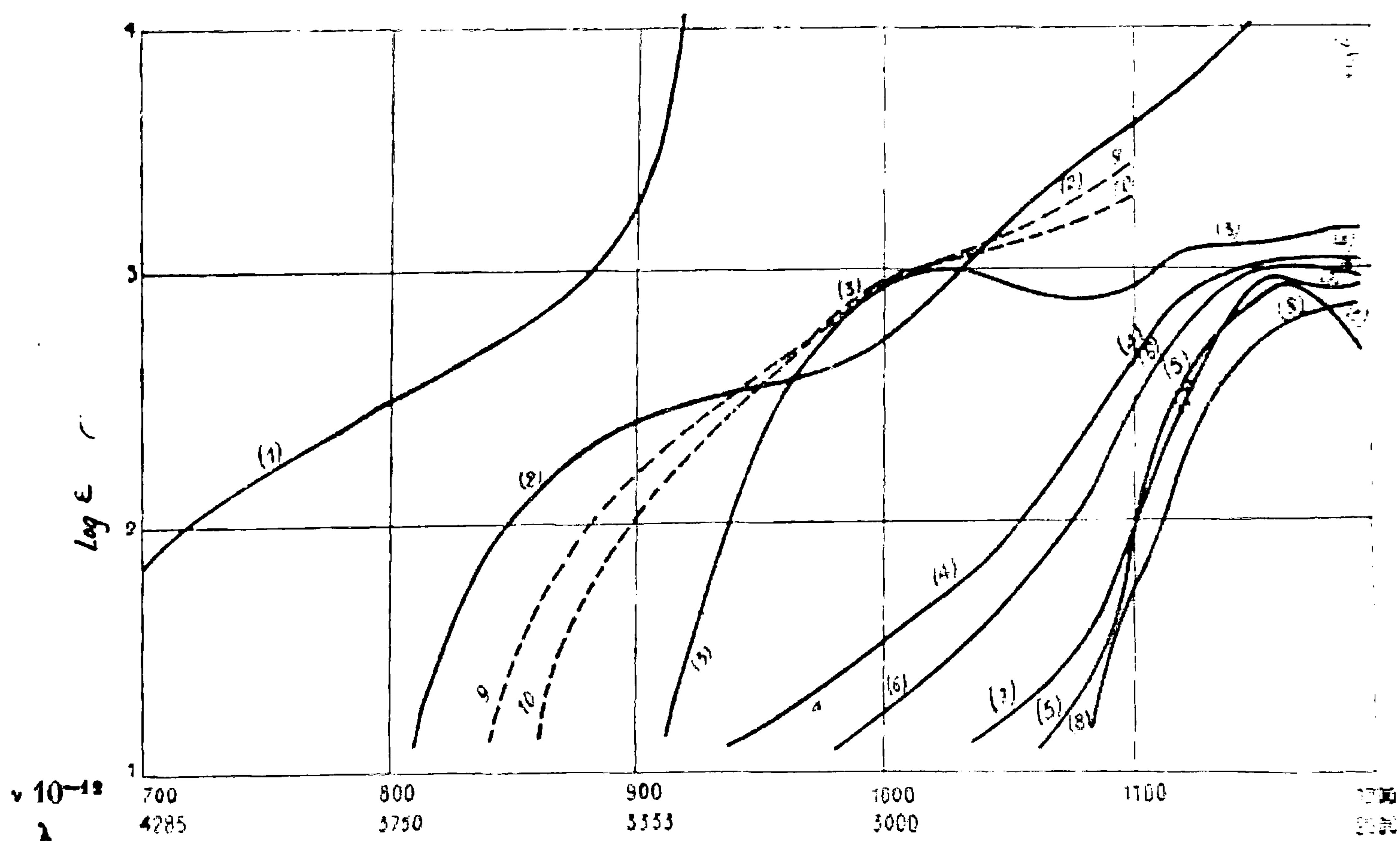


Fig. 1.

(**1**) Carbure $C^{16}H^{14}$. — (**2**) Diméthylphénylacétophénone. — (**3**) αα-Diphénylbutanone. — (**4**) Diphényl-1.1-méthyl-2-propanediol-1.2. — (**5**) Diphényl-2.3-butanediol-2.3. — (**6**) Diphényl-1.1-méthyl-2-propanoxyde-1.2. — (**7**) Diphényl-2.3-butanoxyde-2.3. — Isomère P. F. 104°. — (**8**) Isomère P.F. 52°. — (**9**) et (**10**) Produit huileux obtenu par déshydratation de (**4**) et (**5**).

des glycols et l'isomérisation des oxydes d'éthylène à une température aussi basse que possible on obtient la cétone I, en élevant la température de transformation nous devions avoir la cétone II.

Nous avons tout d'abord distillé chacun des oxydes d'éthylène et chacun des glycols sur des agglomérés de terre d'infusoires à des températures comprises entre 200 et 300°.

Dans tous les cas il s'est formé de la diphénylbutanone (cétone I) et parfois une petite quantité d'huile dont l'analyse, le point d'ébullition et la courbe d'absorption correspondraient à un mélange des deux cétones (3).

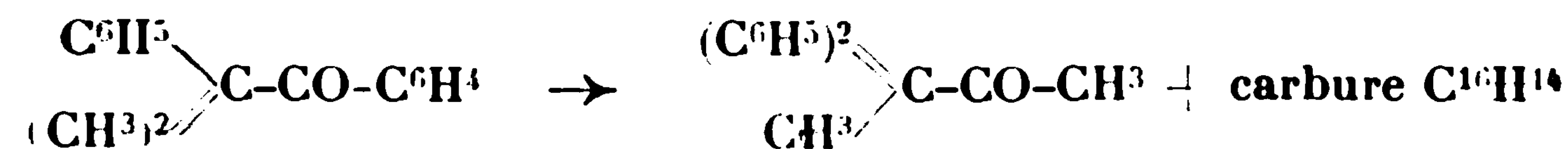
Nous avons alors soumis les glycols et les oxydes d'éthylène à des températures comprises entre 400 et 500°. Dans ces conditions nous avons toujours obtenu (et parfois presque exclusivement) un carbure $C^{16}H^{14}$ fondant à 75°, dérivant des cétones I et II par H^2O en moins, et possédant les propriétés d'un carbure anthracénique : fluorescence dans l'ultra-violet, formation de picrate. A côté de ce carbure nous avons obtenu une huile formée d'un mélange de cétone et de carbure que nous n'avons pu séparer.

(3) Pour la composition du mélange huileux nous avons dû nous contenter de l'analyse, du point d'ébullition et de la mesure du coefficient d'absorption de ce produit. Les deux cétones fondent en effet respectivement à 41 et 46° et la diméthylphénylacétophénone ne cristallise bien que lorsqu'elle est tout à fait pure et elle donne difficilement une oxime quand on la traite directement par NH^2OH.

Nous nous sommes alors demandé si chacune des cétones I et II peut donner ce même carbure ou s'il ne se forme qu'aux dépens de l'une d'elles. L'expérience a montré que la première hypothèse est exacte : chacune des cétones donne le même carbure quand on les distille l'une et l'autre vers 500° sur des agglomérés de terres d'infusoires.

Ce résultat semblait indiquer qu'à température suffisamment élevée il existe une forme intermédiaire peu stable commune aux deux cétones et pouvant donner soit l'une soit l'autre des cétones soit encore le carbure $C^{16}H^{14}$.

Cette hypothèse a été vérifiée par l'expérience suivante : nous avons chauffé la diméthylphénylacétophénone à 500° en présence de terre d'infusoires. Il s'est formé du carbure $C^{16}H^{14}$ que nous avons isolé, une huile incristallisable contenant un peu de α.α-diphénylbutanone, que nous avons caractérisé par son oxime :



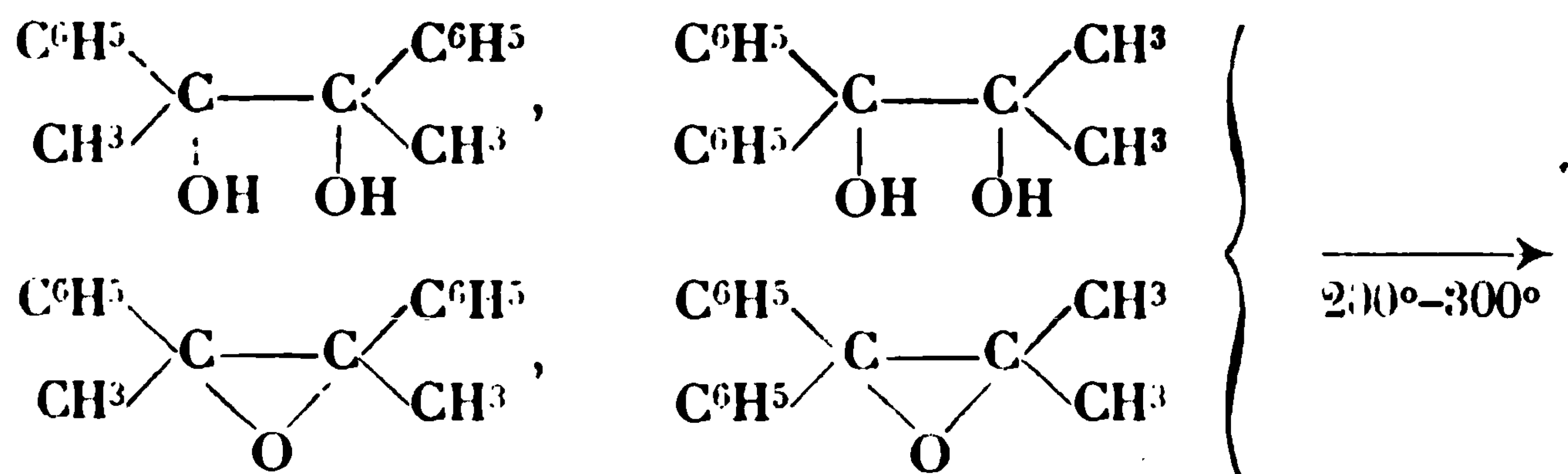
L'ensemble de ces résultats et de ceux que nous avons obtenu dans d'autres séries rend très vraisemblables les conclusions suivantes :

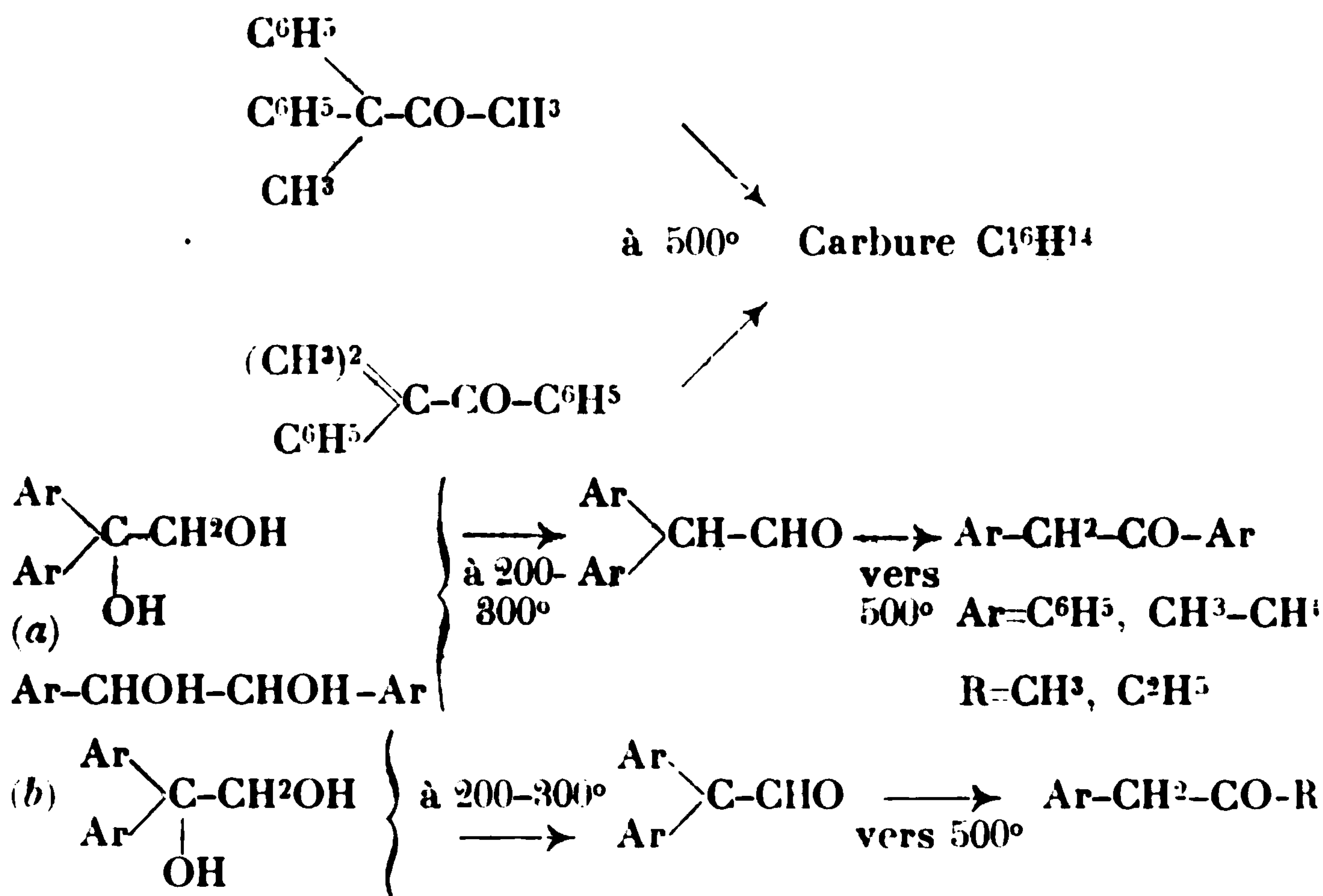
I. *Si plusieurs isomères A, A, A... sont soumis à une température croissante, et qu'il se fasse par transposition des corps B, C, D.., ces corps apparaissent dans un ordre tel que la branche ascendante de leurs courbes d'absorption dans l'ultra-violet se déplace vers le visible* (à condition qu'il n'y ait pas de dissociation entraînant l'élimination de radicaux carbonés tels que CN, CO, CO^2).

II. *La formation de l'un ou de l'autre de ces corps B, C, D..., dépendra moins de la structure des composés A que de la température à laquelle a lieu la transformation.*

C'est ainsi que les trois glycols et les trois oxydes d'éthylène quoique possédant des structures différentes, chauffés à 200-300°, donnent tous de la diphénylbutanone, et que ces mêmes glycols, oxydes d'éthylènes, ainsi que les cétones I et II, chauffés à 500° conduisent au même carbure $C^{16}H^{14}$.

Les schémas suivants résument les faits ici étudiés ainsi que les transformations observées (dont le détail paraîtra dans un prochain mémoire) dans la série des glycols primaires, tertiaires et bisecondaires et pour lesquels les mêmes conclusions s'imposent :





Utilisant la notion de semivalence, nous pouvons expliquer ces différentes transformations ainsi : entre 200 et 300° sous l'influence de la chaleur, les glycols prennent une forme peu stable α et α_1. Ces molécules perdent H^2O, il se fait α' et α'_1 formes peu stables d'un oxyde d'éthylène, donnant l'une et l'autre la cétone I.

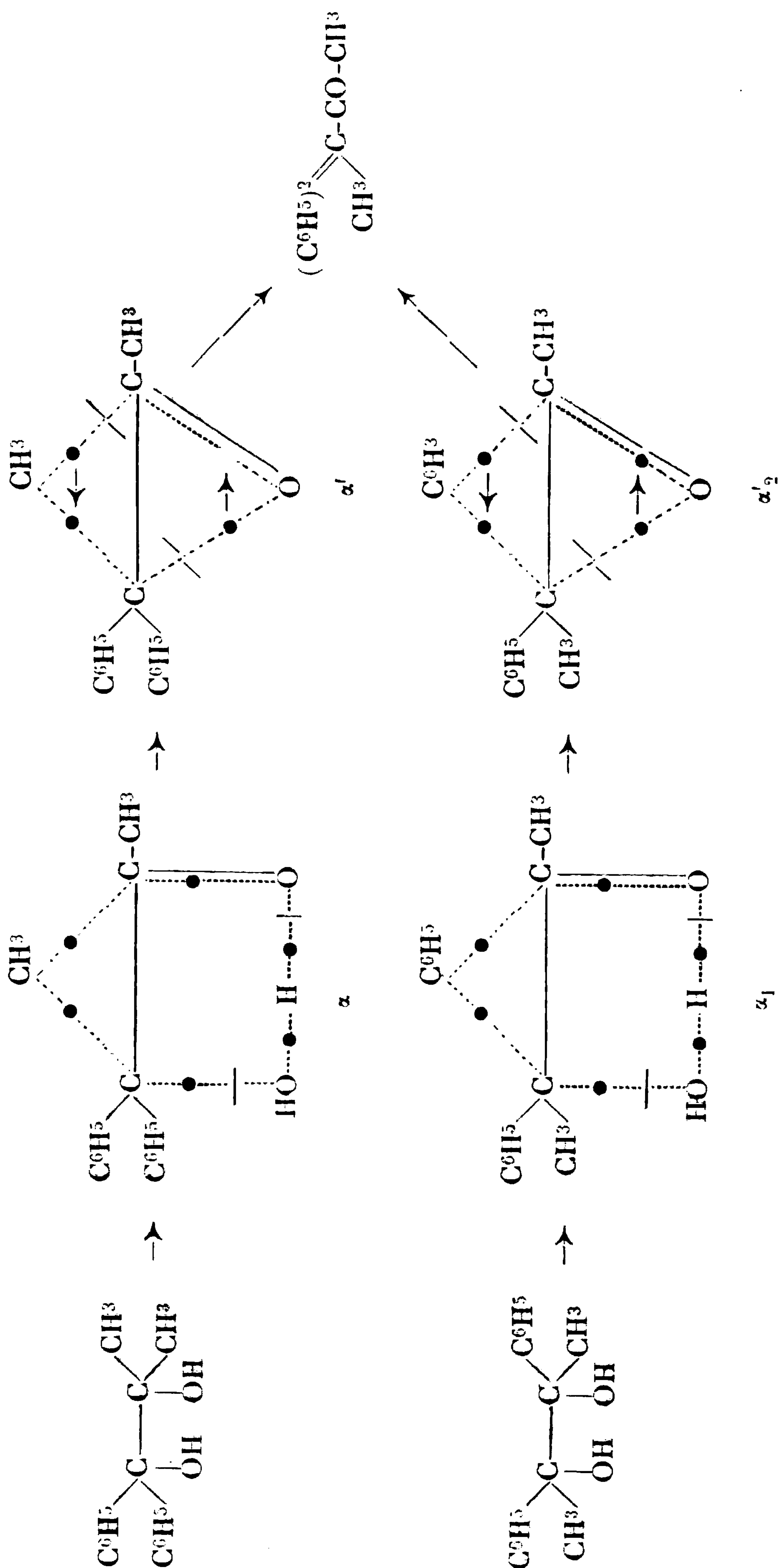
A température plus élevée, les cétones I et II prennent la forme commune peu stable α'', laquelle peut donner la diphénylbutanone selon A, ou la phényldiméthylacétophénone selon B, ou encore, en perdant H^2O le carbure anthracénique (Voir les schémas pages 723 et 724) (4).

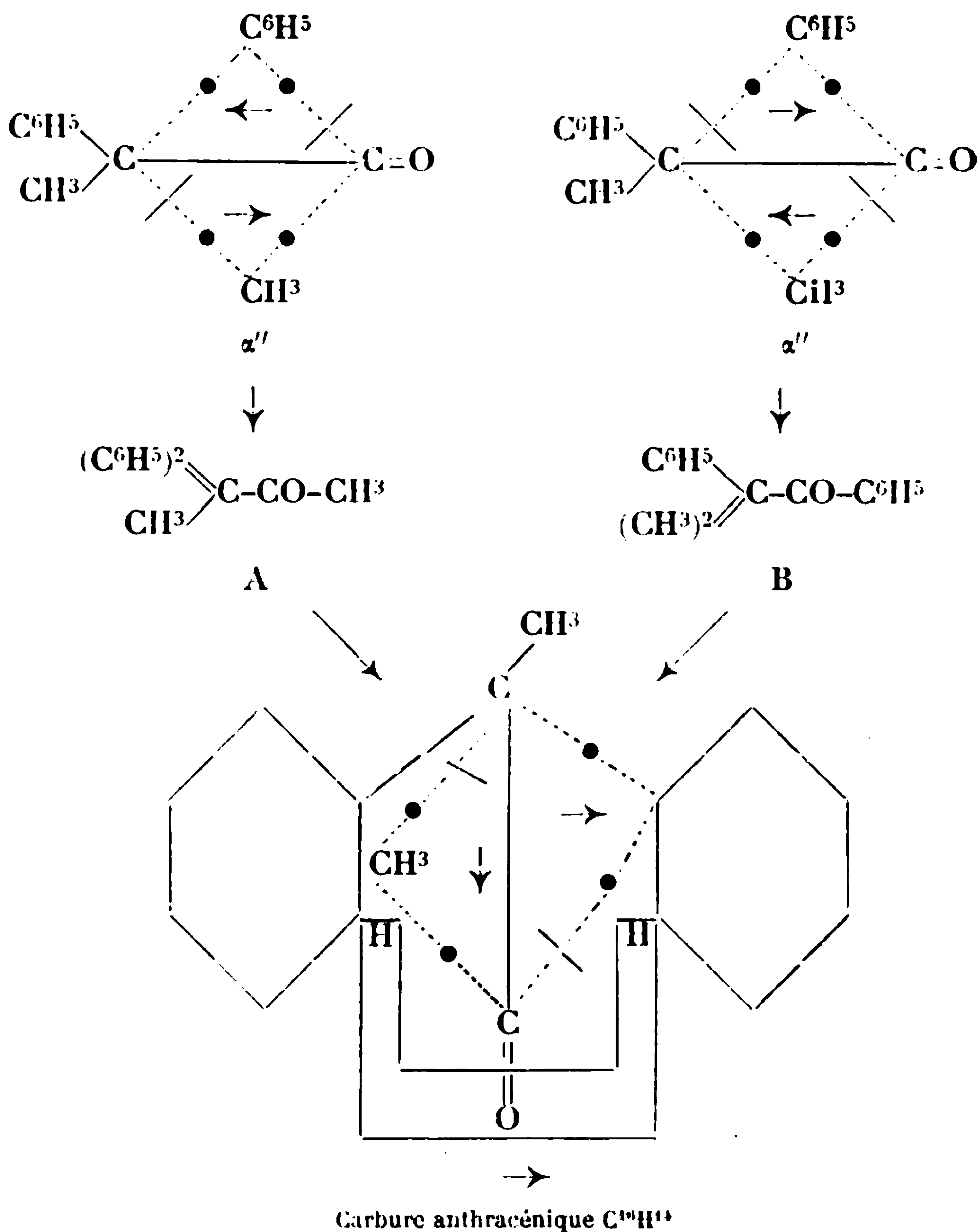
D'autre part si l'on détermine dans ces mêmes composés des transformations intramoléculaires au moyen de réactifs pouvant donner avec eux des combinaisons plus ou moins stables il était à prévoir que les résultats seraient différents. En effet, le réactif en question peut agir sélectivement sur l'une des fonctions alcool dans le glycol, ou provoquer l'ouverture d'une des liaisons C–O de préférence à l'autre sur la fonction oxyde d'éthylène.

C'est ce que l'expérience a nettement confirmé : des réactifs différents provoquent des transformations différentes.

Nous avons employé comme réactif d'une part SO^4H^2 concentré et d'autre part l'anhydride acétique contenant une très petite quantité de SO^4H^2.

(4) Dans ces schémas les valences ordinaires (biélectroniques) sont représentées par des traits pleins et les liaisons monoélectroniques par des traits pointillés (électrons indiqués par de gros points noirs). Les tirets perpendiculaires aux traits pointillés indiquent une rupture possible et chaque flèche la migration de l'électron après cette rupture.
Jean Perrin, *C. R.*, 1927, t. **185**, p. 557. — Mme Ramart-Lucas, *C. R.*, 1927, t. **185**, p. 161 et 718. — Mme Ramart et M. Salmon-Legagneur, *loc. cit.*


(C6H5)2=C-CO-CH3
CH3
C-CH3
C6H5
CH3
C6H5
O
HO
H
α
α1
α'
α'2
OH



Carbure anthracénique $C^{16}H^{14}$

L'acide sulfurique concentré agit comme la chaleur entre 200 et 300° c'est-à-dire que tous les glycols et oxydes d'éthylène donnent de l'α.α-diphénylbutanone (5).

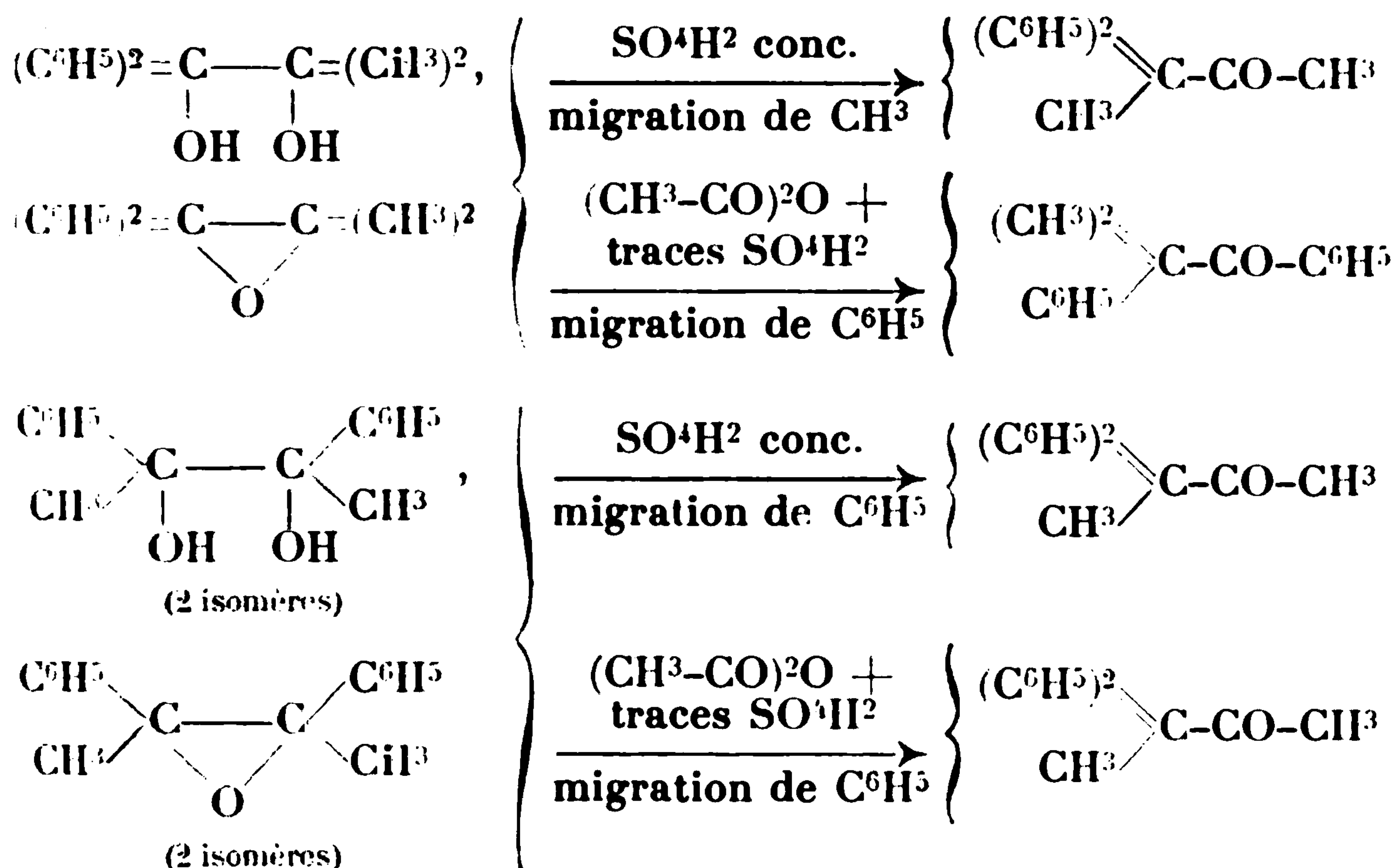
Avec l'anhydride acétique les résultats ont été différents : le diphényl-2.3-butane-diol-2.3. et l'oxyde d'éthylène qui lui correspond ont été transformés intégralement en diphénylbutanone alors que le diphényl-2.2-méthyl-3-propanediol-2.3. et l'oxyde d'éthylène correspondant ont donné seulement de la phényldiméthylacétophénone.

Contrairement à ce qui se passe quand on effectue les isomérisations par la chaleur, la formation de tel ou tel isomère dépend donc ici surtout des réactifs c'est-à-dire des combinaisons intermédiaires

(5) Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus sur les deux glycols par Meerwein *Ann. Lieb.*, 1913, t. 396, p. 259, et Thœmer et Zincke, *D. ch. G.*, 1878, t. **11**, p. 1988.

que les réactifs donnent très vraisemblablement avec les glycols et oxydes d'éthylène.

Ces résultats sont résumés par le schéma :



Dans tous les cas les oxydes d'éthylène ont donné les mêmes produits de transformation que les glycols correspondants.

La partie expérimentale sera divisée ainsi :

I. Synthèse des carbures, glycols, oxydes d'éthylène.

II. Transpositions intramoléculaires subies par ces composés sous l'influence :

a) De la chaleur.

b) De certains réactifs.

Nous remercions ici M. Gaudry de l'aide qu'il nous a si obligeamment prêtée pour préparer ces substances.

Pour mesurer l'absorption dans l'ultra-violet nous nous sommes servi d'un spectrographe de Zeiss. Dans cet appareil, des rayons lumineux issus de la source (étincelle condensée éclatant entre une électrode de fer et une électrode de nickel) traversent deux cuves contenant l'une la solution, l'autre le solvant. Un prisme de Hufner permet d'obtenir les deux spectres au même instant sur la plaque; ces deux spectres sont séparés par une ligne très fine. L'un des faisceaux (celui qui traverse la cuve contenant le solvant) peut être affaibli d'une quantité connue à l'aide d'un secteur tournant.

Le coefficient d'absorption moléculaire Σ est défini par la formule :

$$I = I_0 e^{-\Sigma c d} \qquad \text{d'où } \Sigma = \frac{1}{c \cdot d} \cdot \frac{I}{I_0}$$

ou I_0 est l'intensité de la lumière qui pénètre dans la solution, I celle de la lumière qui a traversé cette solution, c la concentration moléculaire, d l'épaisseur de la couche traversée.

Lorsque le cliché indique un égal noircissement photographique du solvant et de la solution pour une raie déterminée, le rapport $\frac{I}{I}$ est égal au rapport $\frac{2\pi}{\alpha}$, α désignant l'angle d'ouverture du secteur tournant.

L'absorption de ces substances a été étudiée sur des solutions dans de l'alcool à 95°, et à la concentration de 1/100 de molécule par litre.

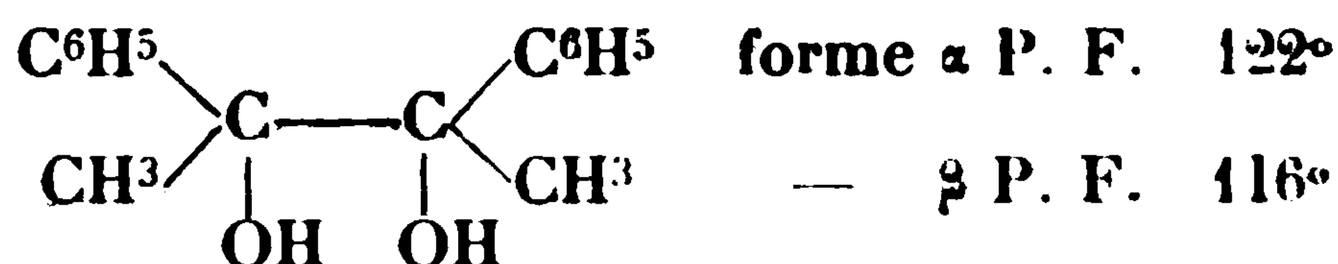
Nous avons représenté les résultats de nos mesures par des courbes; en ordonnées nous avons porté les logarithmes des coefficients d'absorption, en abscisses le nombre d'oscillations par seconde $\nu 10^{-12}$ et les longueurs d'ondes en unités Angström Å.

Nous tenons à adresser nos bien vif remerciements à la Fondation Edmond de Rothschild et à la Caisse des Recherches Scientifiques qui ont contribué, chacune pour une part importante, à l'achat des appareils nécessaires à nos recherches.

Partie expérimentale.

I. Préparation des glycols.

Diphényl-2.3-butanediols-2.3.



Ce glycol existe sous deux formes stéréoisomères, la forme α fond à 122°, la forme β fond à 116-117°.

Isomère α P. F. 122°. Ce glycol avait déjà été préparé par réduction de l'acétophénone au moyen de l'amalgame de sodium en solution alcoolique, mais le rendement est très faible dans ces conditions (6).

Nous avons obtenu de meilleurs résultats en employant l'amalgame de magnésium (7). L'acétophénone forme avec ce dernier un complexe qui, par hydrolyse, donne le glycol cherché.

Après plusieurs essais nous nous sommes arrêtés à la technique suivante : on introduit dans un ballon 9 grammes de tournure de magnésium, et 150 grammes de mercure sec. On chauffe à feu nu en agitant. Lorsque l'amalgame est formé on bouche hermétiquement le ballon et on laisse reposer 24 heures. On ajoute ensuite 60 grammes d'acétophénone. La réaction est lente, on chauffe le tout plusieurs jours au B.-M. en agitant. Lorsque l'amalgame a disparu, on traite le produit de la réaction comme on le fait pour un

(6) Bucka, *D. ch. G.*, 1877, t. 10, p. 1714.

(7) Couturier a employé cette méthode pour préparer la pinacone de l'acétone. *Ann. chim. phys.* (6), 1892, t. 26, p. 433.

magnésien. On récupère environ 50 0/0 d'acétophénone, et l'on isole 8 grammes de glycol pur.

Isomère β P. F. 116-117°. — Nous avons préparé ce composé en condensant CH^3.Mg.I avec le benzile.

Johlin (8) indique que cette réaction conduit à l'isomère α fondant à 122°, or, si les points de fusion des deux isomères sont voisins, le point de fusion de leur mélange est abaissé de plus de 20°.

D'autre part, M. Tiffeneau et Mlle Lévy (9) en faisant réagir deux molécules de CH^3.Mg.I sur une molécule de benzile ont obtenu une substance fondant vers 87° et qui est constituée en réalité par un mélange de l'isomère β fondant à 117° et de méthylbenzoïne fondant à 67° qui se forme intermédiairement.

Nous avons vérifié que, suivant la quantité de CH^3.Mg.I mis en présence de benzile, on peut obtenir soit la méthylbenzoïne fondant à 67°, soit le mélange de glycol et de méthylbenzoïne fondant vers 87°, soit encore le glycol β pur fondant à 117°. Pour obtenir ce dernier résultat il faut employer cinq molécules de CH^3.Mg.I pour une molécule de benzile.

D'autre part, l'action de CH^3MgI sur la méthylbenzoïne fondant à 67° conduit à la formation de ce même glycol fondant à 116°.

Analyse de l'isomère fondant à 117°. — Subst., 0gr,1591; CO^2, 0gr,4638; H^2O, 0gr,1190. — Calculé pour $C^{16}H^{18}O^2$: C 0/0, 79,29; H 0/0, 7,49. — Trouvé : C 0/0, 79,50; H 0/0, 7,87.

Analyse de la méthylbenzoïne $C^6H^5.CO.C(OH)(CH^3)(C^6H^5)$ fondant à 67°.

Subst., 0gr,1800; CO^2, 0gr,5269; H^2O, 0gr,1082. — Calculé pour $C^{15}H^{14}O^2$: C 0/0, 79,60; H 0/0, 6,24. — Trouvé : C 0/0, 79,83; H 0/0, 6,42.

Diphényl-1.1-méthyl-2-propanediol-1.2. $(C^6H^5)^2{=}C.OH.COH.(CH^3)^2$ *P. F. 91°.*

Ce glycol a été préparé suivant la technique indiquée par Meerwein par action de C^6H^5.M.Br sur l'éther oxyisobutyrique.

II. *Préparation des carbures.*

Diphényl-2.3-butènes.2.3 $\frac{C^6H^5}{CH^3}>C=C<\frac{C^6H^5}{CH^3}$ isomère α P.F. 65°-66° — β P.F. 104°

Ce carbure existe sous deux formes stéréoisomères fondant respectivement à 65 et à 104°. Seul le deuxième de ces isomères avait été signalé (11). Nous désignerons par α le carbure fondant à 65° et par β celui qui fond à 104°.

Nous les avons obtenus l'un et l'autre par déshydratation du diphényl-2.3-butanol-3. Nous avons préparé cet alcool d'après la

(8) Johlin, *Journ. Am. Soc.*, 1918, t. 39, p. 1201.
(9) M. Tiffeneau et Mlle Lévy, *Bull. Soc. chim.* (4), 1927, t. 41, p. 1751.
(10) Meerwein, *Ann., Lieb.*, 1913, t. 396, p. 259.

technique indiquée par Mlle Lévy (11). Nous l'avons obtenu sous forme de fines aiguilles fondant à 65-66°. Quand on le déshydrate par distillation à la pression ordinaire, ou par distillation sous pression réduite en présence de ponce sulfurique, on obtient bien le carbure fondant à 104° mais la déshydratation n'est pas totale. En chauffant le carbinol pendant quelque temps à l'ébullition en présence de ponce sulfurique avant de le distiller dans le vide, la déshydratation est totale mais le carbure formé est alors un mélange de deux isomères. Après une série de cristallisations fractionnées dans l'alcool, on parvient à isoler chacun de ces isomères

En partant de 78 grammes de carbinol, nous avons isolé 35 grammes environ de carbure fondant à 104°, et 13 grammes de carbure fondant à 65-66° (ce dernier par oxydation chromiqne donne intégralement de l'acétophénone).

Analyse du carbure fondant à 66°. — Subst., 0gr,1898; CO^2, 0gr,6417; H^2O, 0gr,1364. — Calculé pour $C^{16}H^{16}$: C 0/0, 0,9225; H 0/0, 7,75. — Trouvé : C 0/0, 92,24; H 0/0, 8,04.

On sait qu'en général de deux stéréoisomères le plus stable à basse température est celui qui possède le point de fusion le plus élevé. Il semble bien que nous sommes ici en présence d'une exception à cette règle.

En effet, d'une part nous avons pu transformer l'isomère β en isomère α, alors que nous n'avons pu effectuer la transformation inverse :

Nous avons chauffé 4 grammes de carbure P. F. 104° pendant quelques instants en présence de ponce sulfurique. La distillation a été ensuite poursuivie sous pression réduite. Nous avons ainsi recueilli environ 3 grammes de distillat, qui, traité par de l'alcool chaud et soumis à des cristallisations fractionnées, nous a finalement donné à l'état pur : 0gr,2 de carbure fondant à 65°, pour 1gr,1 de carbure fondant à 104°. Le reste est constitué par un mélange des 2 carbures.

D'autre part, nous avons mesuré l'absorption de ces carbures et nous avons constaté que la branche ascendante de la courbe d'absorption du carbure α est plus près du visible que celle de l'isomère β (voir *fig*. 2).

Or pour tous les exemples connus la forme stable des stéréoisomères a sa courbe d'absorption située plus près du visible que celle de la forme labile (12).

Diphényl-1.1-méthyl-2-propène-1. $(C^6H^5)^2C=C(CH^3)^2$.

Nous avons obtenu ce carbure par la méthode indiquée par MM. Sabatier et Murat (13) et par Mlle Lévy (14) : action du C^6H^5MgBr sur $(CH^3)^2CH.CO^2C^2H^5$, et déshydratation de l'alcool tertiaire ainsi formé. Nous signalerons seulement que cet alcool a été obtenu par

(11) Mlle Lévy, *Bull. Soc. chim.* (4), 1921, t. **29**, p. 889.
(12) V. Henri et Herrera, *C. R.*, 1924, t. **181**, p. 548.
(13) Sabatier et Murat *C. R.*, 1916, t. **156**, p. 1453.
(14) Mlle Lévy, *Bull. Soc. chim.* (4), 1912, t. **29**, p. 8

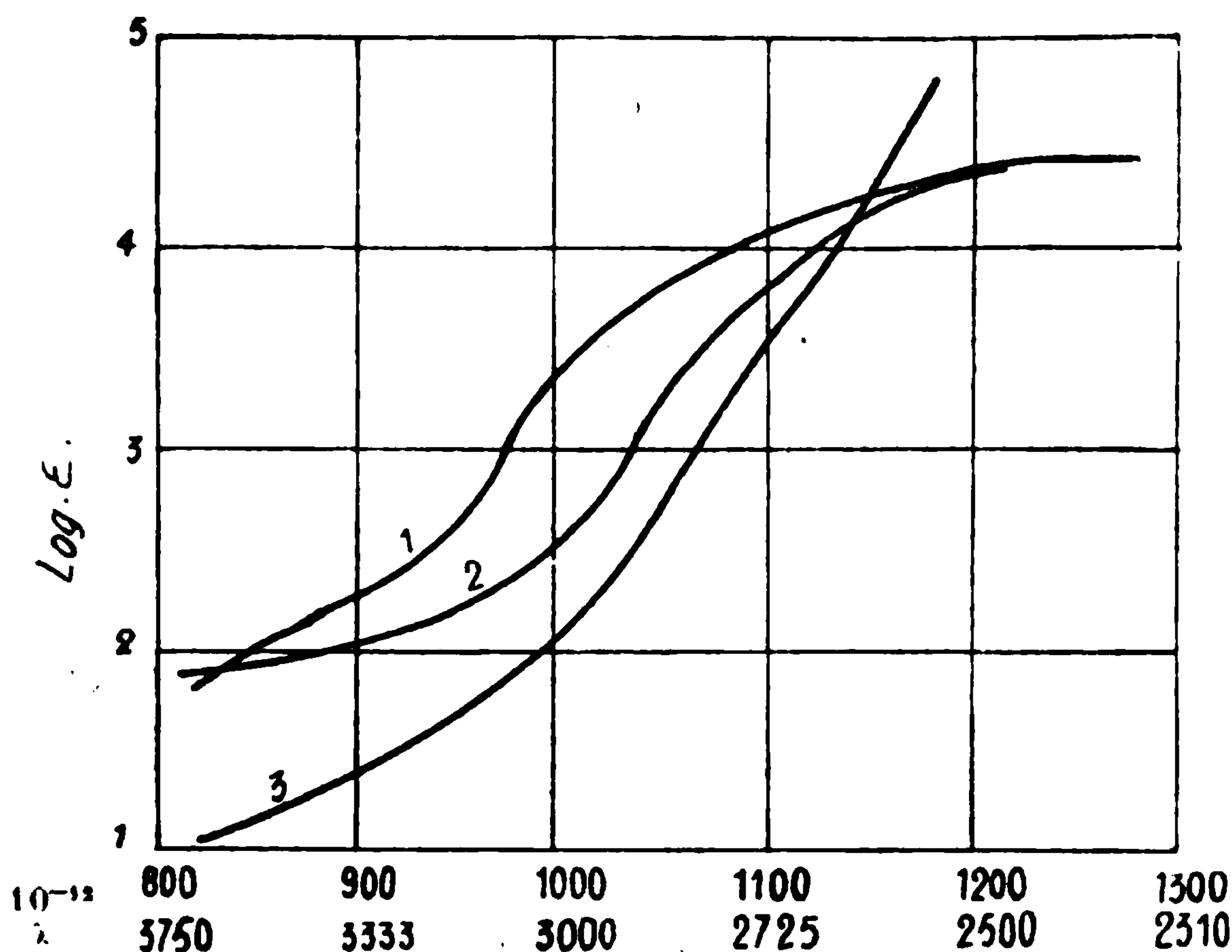


Fig. 2.
(1) Diphényl-2.3-butène-2.3 : isomère α F = 65°.
(2) Diphényl-2.3-butène-2.3 : isomère β F = 104°.
(3) Diphényl-1.1-méthyl-2-propène-1.

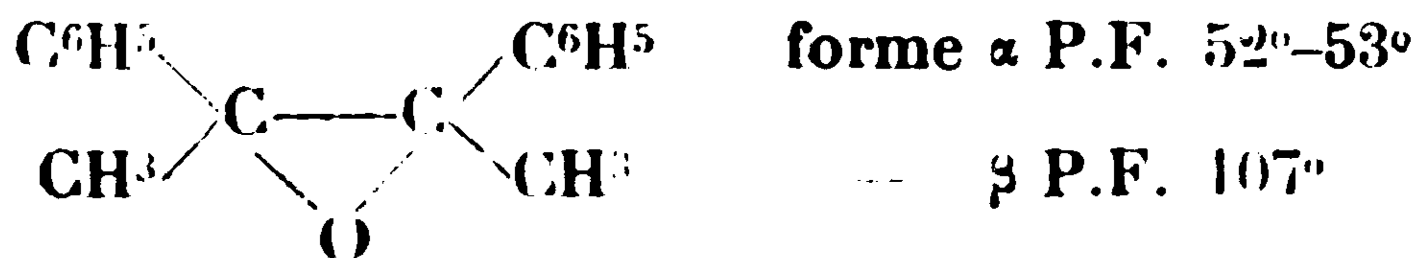
nous sous forme de gros cristaux fondant à 52–53° (au lieu de 37° indiqué dans la littérature); et que sa déshydratation n'est complète que s'il est chauffé un certain temps à la pression ordinaire en présence de ponce sulfurique. Ce carbure bout à 150–152° sous 15 mm.

III. *Préparation des oxydes d'éthylène.*

Ces composés dont aucun terme n'avait encore été signalé, ont tous été facilement obtenus en traitant les carbures précédemment décrits par le réactif de Prilesjaieff (15) en suivant la technique indiquée par Mlle Lévy et M. Lagrave (16).

Ces oxydes sont particulièrement stables; ils distillent sans décomposition sous pression réduite, chauffés en tubes scellés vers 150° ils ne s'hydrolysent sensiblement pas.

Oxydes du diphényl-2.3-butène-2.



Nous avons obtenu ces deux oxydes stéréoisomères en fixant un atome d'oxygène sur les carbures correspondants par la méthode plus haut citée.

(15) Prilesjaieff, *D. ch. G.*, 1909, t. **42**, p. 4811; *Journ. Ch. Russe*, 1910, t. **42**, p. 1387; 1911, t. **42**, p. 609; 1912, t. **44**, p. 613.
(16) Mlle Lévy et M. Lagrave, *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. **37**, p. 1597,

Le carbure fondant à 66° (isomère α) a donné un oxyde fondant à 52° (isomère α).

Le carbure fondant à 104° (isomère β) conduit à un oxyde fondant à 107° (isomère β).

Analyse de l'oxyde fondant à 52-53°. — Subst., 0gr,1652; CO^2, 0gr,5208; H^2O, 0gr,1150. — Calculé pour $C^{16}H^{16}O$: C 0/0, 85,66; H 0/0, 7,20. — Trouvé : C 0/0, 85,97; H 0/0, 7,78.

Analyse de l'oxyde fondant à 107°. — Subst., 0gr,1639; CO^2, 0gr,5144; H^2O, 0gr,1106. — Trouvé : C 0/0, 85,60 ; H 0/0, 7,75. Calculé pour $C^{16}H^{16}O$: C 0/0, 85,66 ; H^2O 0/0, 7,20.

Oxyde du diphényl.1.1.méthyl-2-propène-1. $(C^6H^5)^2C$——$C(CH^3)^2$ (pont O entre les deux C).

Cet oxyde bout à 162-163° sous 15 mm. Purifié par cristallisation dans de l'alcool il forme des lamelles brillantes fondant à 61-62°.

Analyse. — Subst., 0gr,1684; CO^2, 0gr,5306; H^2O, 0gr,1156. — Trouvé : C 0/0, 85,83; H 0/0, 7,68. — Calculé : C 0/0, 85,66; H 0/0, 7,20.

Préparation des cétones $(CH^3)^2=C(C^6H^5).CO.C^6H^5$ *et* $(C^6H^5)^2=C(CH^3).CO.CH^3$.

La première de ces cétones a été préparée par Mme Bruzeau (17) suivant la technique indiquée par nous (18), en hydrolysant le sel de cétimine, obtenu lui-même par action du bromure de phénylmagnésium sur le diméthylcyanure de benzyle. Elle bout à 185-186° sous 16 mm. et fond à 46-47°. L'oxime, obtenue facilement à partir du sel de cétimine, fond à 192-193°.

L'α.α-diphénylbutanone, déjà connue, a été préparée par déshydratation ou isomérisation des glycols et oxydes d'éthylène précédents.

Transpositions par la chaleur.

La déshydratation des glycols et l'isomérisation des oxydes d'éthylène et des cétones par la chaleur ont été réalisées en distillant lentement ces composés sur des agglomérés de terre d'infusoires portés à des températures déterminées. Nous avons toujours opéré sous pression réduite (entre 10 et 30 mm. de mercure).

Le dispositif employé a été le suivant : un tube à combustion d'environ 0m,40 de long contient les agglomérés. A l'une des extrémités de ce tube est adapté un ballon à distiller muni d'une petite colonne. Un tube intérieur de petit diamètre mesurant 0m,20 de long est soudé à l'autre extrémité. Un couple thermoélectrique introduit à l'intérieur de ce tube permet d'évaluer la température à laquelle s'effectue la transformation. Une tubulure latérale située près de cette même extrémité du tube déverse dans un récipient

(17) Travaux non publiés.

(18) Mme Ramart-Lucas et M. F. Salmon-Legagneur, *C. R.*, 1928, t. 186, p. 102 et *Bull. Soc. chim.* (4), 1928, t. 43, p. 331.

où viendront se condenser les produits après passage sur les agglomérés. Le tout est agencé afin de pouvoir faire le vide dans l'appareil. Le tube est placé sur une grille à combustion et chauffé à l'aide d'une rampe à gaz.

On commence par introduire la terre d'infusoire dans le tube à combustion, la substance dans le ballon à distiller. On réunit les différentes parties de l'appareil, on fait le vide et l'on chauffe le tube à combustion jusqu'à ce que l'on atteigne la température désirée. On distille alors doucement la substance à transformer.

La précision avec laquelle nous avons pu évaluer les températures auxquelles s'effectuent les réactions n'est pas très grande (30 à 40°) (nous espérons pouvoir bientôt opérer dans de meilleures conditions) et c'est pourquoi nous insistons sur les résultats obtenus à des températures qui diffèrent d'au moins 50°.

A une température relativement basse (jusqu'à 300°), les glycols et les oxydes ont surtout donné de l'α.α-diphénylbutanone. A côté de cette cétone il s'est formé un peu d'une huile qui possède les propriétés d'un mélange de la précédente cétone et de diméthylphénylacétophénone. Nous devons cependant dire que nous n'avons pu isoler cette dernière cétone, ni en préparer un dérivé cristallisé. Ces deux cétones isomères ont des points d'ébullition et de fusion très voisins (P. F. 41° et 46°), elles sont solubles dans les mêmes solvants, enfin la diméthylphénylacétophénone ne cristallise que si elle est très pure, et elle donne difficilement une oxime. Cependant l'analyse, le point d'ébullition et le spectre d'absorption de cette huile concordent pour lui attribuer la constitution d'un mélange des deux cétones.

Si l'on élève la température à laquelle on soumet les glycols et les oxydes la quantité de diphénylbutanone formée diminue et lorsqu'on dépasse 350° on ne peut plus en isoler à l'état cristallin, il se fait surtout l'huile décrite plus haut. On remarque que cette huile, formée à une température supérieure à 350° est fluorescente dans l'ultraviolet. Cette fluorescence est due à la présence d'une petite quantité de carbure $C^{16}H^{14}$ fondant à 74-75°, que nous étudierons plus loin.

Si l'on élève encore la température jusqu'à atteindre 400-450°, la quantité de carbure formé devient plus importante, et si l'on chauffe à 500-550°, la transformation en carbure est presque intégrale pour tous les glycols et tous les oxydes.

Donc, si l'on soumet les glycols et les oxydes d'éthylène ici étudiés à des températures croissantes, il se fait tout d'abord de l'α.α-diphénylbutanone, puis un mélange de diphénylbutanone et de diméthylphénylacétophénone, et enfin du carbure $C^{16}H^{14}$ dérivant des cétones par H^2O en moins.

Action de la chaleur sur les cétones.

Les cétones soumises également à des températures croissantes ont donné l'une et l'autre :

Vers 500° une huile incristallisable formée d'un mélange de cétone

et de carbure, et du carbure $C^{16}H^{14}$; vers 550° la transformation en carbure est intégrale.

Il était important de vérifier si l'isomérisation des deux cétones l'une dans l'autre pouvait se faire par la chaleur.

Pour les raisons exposées plus haut il nous était difficile de mettre en évidence la formation de diméthylphénylacétophénone à partir de la diphénylbutanone. La transformation inverse pouvait être plus facilement étudiée, cette dernière cétone donnant facilement une oxime.

L'huile incristallisable, provenant de l'action de la chaleur sur la diméthylphénylacétophénone, a été traitée par de l'hydroxylamine en solution alcoolique. Il s'est formé une oxime qui a été identifiée par le point de fusion, de son mélange avec l'oxime de la diphénylbutanone.

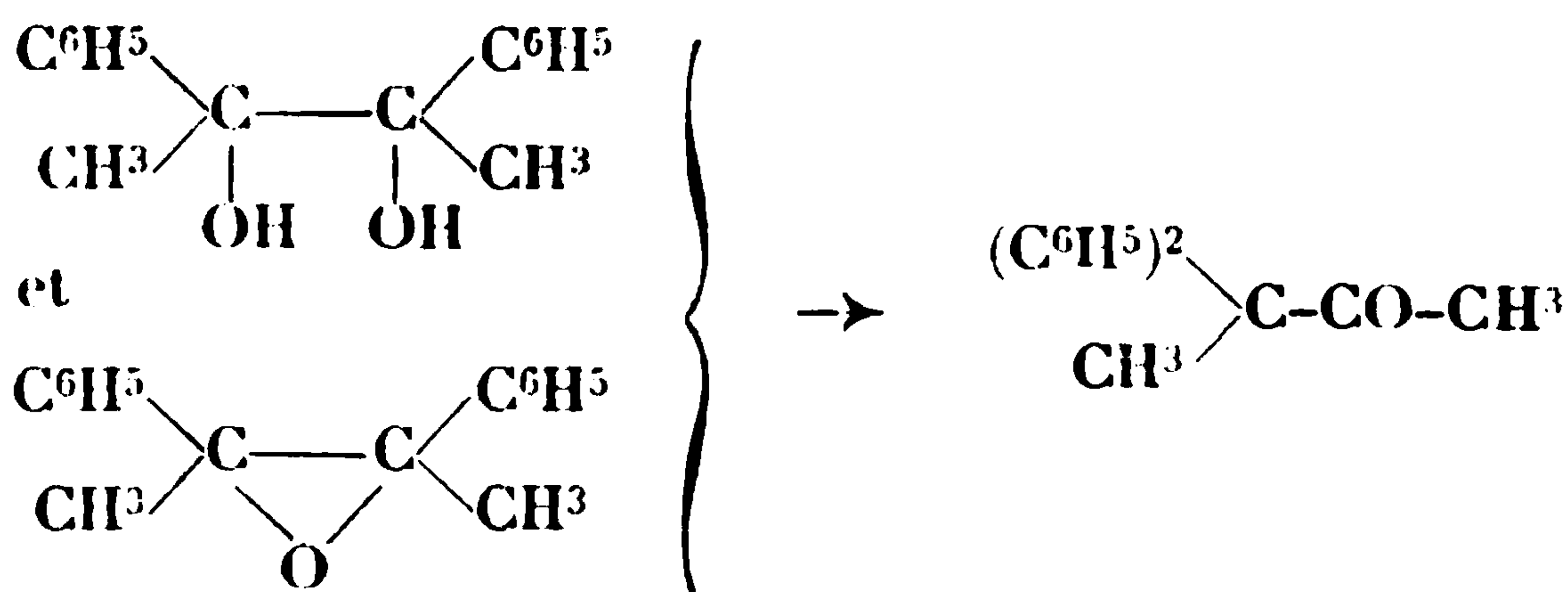
Transpositions par les réactifs.

I. *Par l'anhydride acétique contenant de petites quantités d'acide sulfurique.* — (8 à 10 gouttes d'acide sulfurique concentré dans 100 grammes d'anhydride acétique). Dans chaque cas pour 25 grammes de substances à transformer on a employé 100 grammes de ce mélange.

La transformation des glycols est beaucoup plus facile que celle des oxydes. Avec les premiers, la réaction se fait à froid et elle est intégrale. Les oxydes ne sont isomérisés qu'après un chauffage plus ou moins long au B.-M.

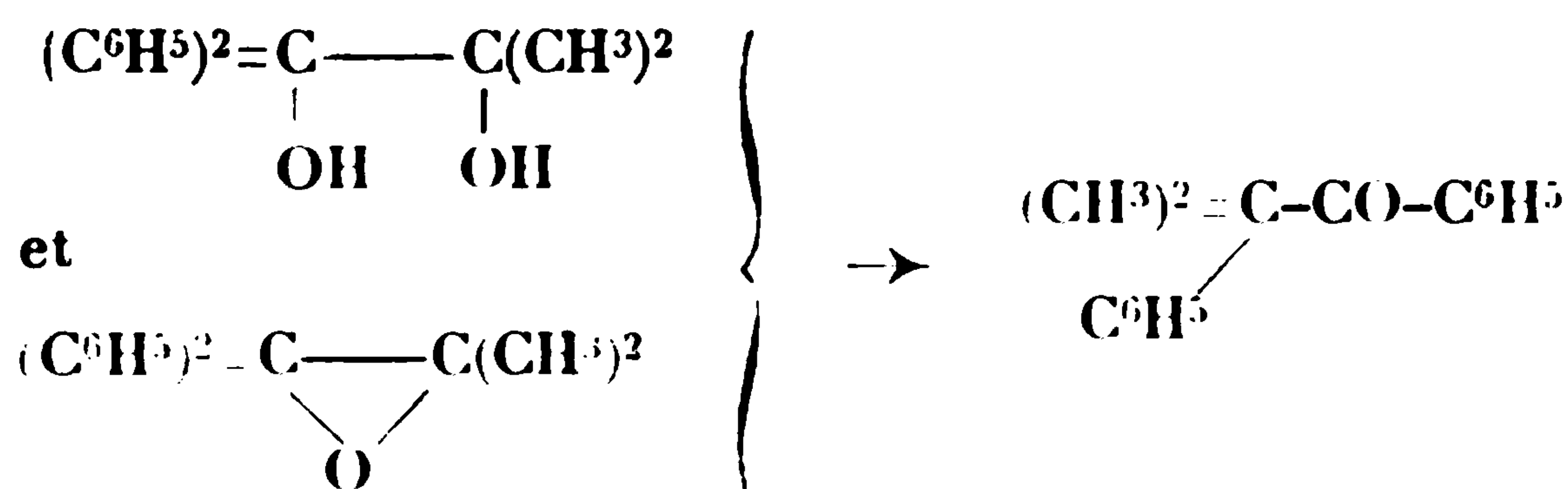
Contrairement à ce qui se passe sous l'action de la chaleur, il se forme ici un produit unique pour chacun des glycols et l'oxyde qui lui correspond, et ce produit est différent pour des glycols de structure différente :

C'est ainsi que les diphényl-2.3-butanediols-2.5 et les oxydes d'éthylène correspondant donnent tous l'α.α-diphénylbutanone fondant à 41° :



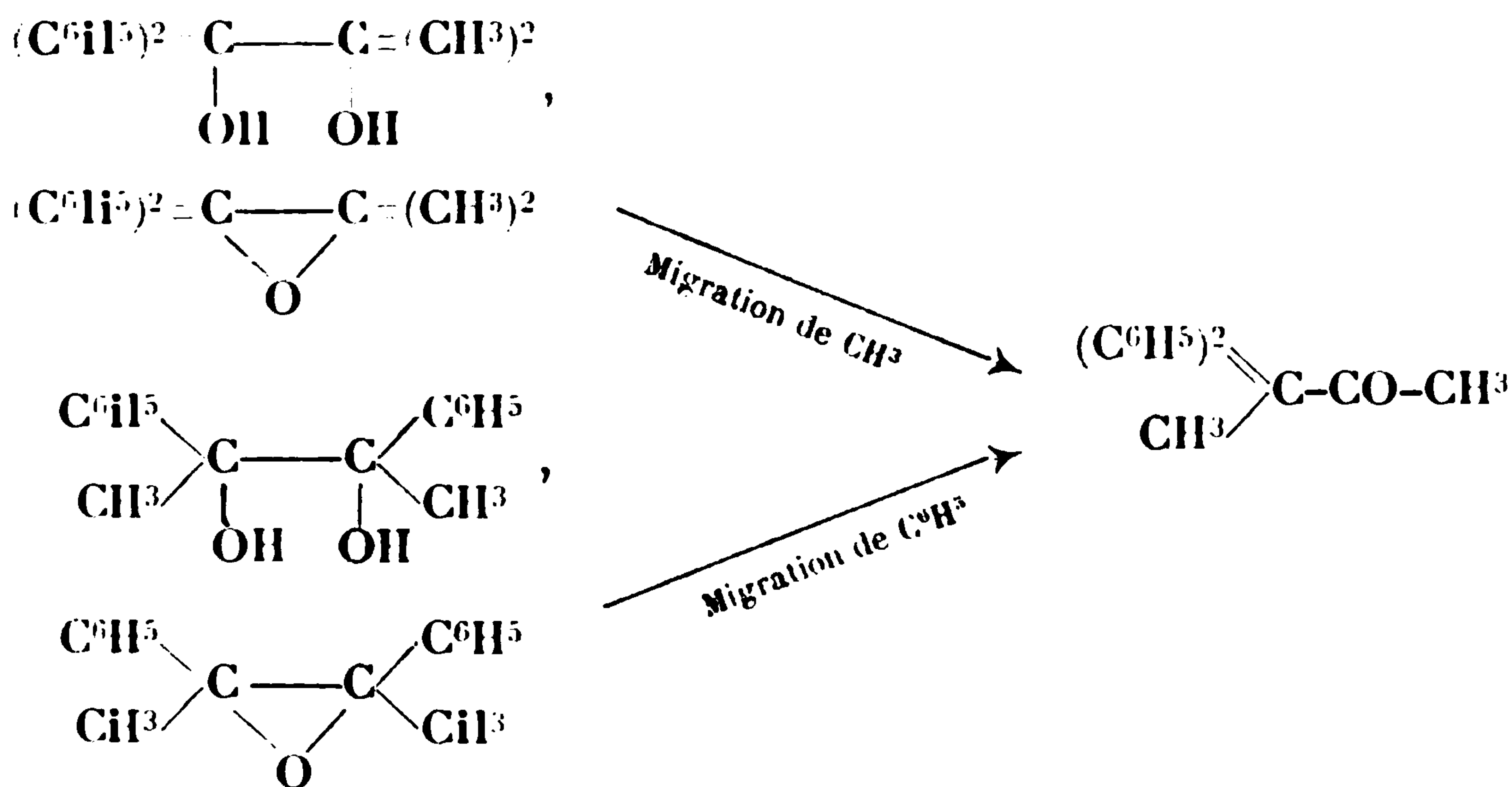
Le diphényl-1.1-méthyl-2-propanediol-1.2, et l'oxyde correspondant se transforment en phényldiméthylacétophénone fondant à 47° (19).

(19) Parry avait effectué cette réaction dans les mêmes conditions sur ce glycol et obtenu les mêmes résultats mais il avait attribué à la cétone ainsi formée, la formule d'un oxyde d'éthylène, (*Chem. Soc.*, 1911, t. **99**, p. 1172).



II. *Par SO^4H^2 concentré.* — Si l'on traite chacun des glycols et chacun des oxydes à froid par SO^4H^2 concentré on obtient uniquement dans tous les cas, de la diphénylbutanone. Ce résultat est conforme en ce qui concerne l'action de SO^4H^2 sur les glycols avec les résultats obtenus par Thoemer et Zincke et par Meerwein (20).

Contrairement à ce qui se passe avec l'anhydride acétique, c'est tantôt un radical phényle, tantôt un radical méthyle qui migre au cours de ces transformations :



Etude du carbure $C^{16}H^{14}$.

Le carbure $C^{16}H^{14}$ a été purifié par cristallisation dans l'alcool chaud dans lequel il se dépose par refroidissement soit en fines aiguilles jaune paille, soit en lamelles brillantes jaune vif. Il ne décolore pas le brome et est très soluble dans le benzène et le toluène.

L'analyse concorde bien avec la formule $C^{16}H^{14}$:

Analyse. — Subst., 0gr,1731 ; CO^2, 0gr,5900; H^2O, 0gr,1095. — Trouvé : C 0/0, 92,95 ; H 0/0, 7,08. — Calculé pour $C^{16}H^{14}$: C 0/0, 93,15 ; H 0/0 : 6,85.

(20) *Loc. cit.*

Le carbure possède une très belle fluorescence bleue violette très intense dans l'ultraviolet; une solution alcoolique au 1/1.0000 est encore fortement fluorescente.

L'oxydation de ce carbure par l'acide chromique ne nous a rien donné de net. Par contre, comme tous les composés de l'anthracène, il donne un dérivé picrique qu'on obtient de la façon suivante : $0^{gr},220$ de carbure sont mélangés avec $0^{gr},235$ d'acide picrique en solution benzénique, le produit obtenu par évaporation du benzène, repris par le minimum d'alcool chaud cristallise par refroidissement en superbes aiguilles rouges de P. F. 108-109°.

Nous pensions que ce carbure pouvait posséder la constitution d'un diméthyl-9.10-anthracène d'après son mode de formation (voir le schéma, p. 724).

Cependant MM. Barnett et Mathews (21) ont obtenu, par action de $CH^3.Mg.I$ sur $C^6H^4 < {CO \atop CH} > C^6H^4$, un carbure auquel ils assignent



la formule du diméthyl-9.10-anthracène, et qui possède des propriétés différentes du nôtre.

Nous devons ajouter que le carbure décrit par ces auteurs avait été étudié par Anschütz (22) qui lui avait attribué la constitution d'un diméthyldihydroanthracène, l'ayant obtenu par action du chlorure d'éthylidène sur le benzène en présence d'$AlCl^3$.

Devant ces résultats contradictoires, il semble que seule une nouvelle synthèse permettra de déterminer la structure du carbure $C^{16}H^{14}$.

En résumé : les glycols et les oxydes d'éthylène ici étudiés, donnent tous, quelles que soient leurs structures, les mêmes produits de transformation quand on les traite par la chaleur. Il en est de même pour les cétones (produits de transformation des glycols et des oxydes).

C'est ainsi qu'à une température suffisamment élevée (500 à 600°), les glycols, oxydes, et leurs produits de transformation, les cétones, donnent uniquement le carbure $C^{16}H^{14}$.

D'autre part, si l'on provoque les transformations au moyen de réactifs, on constate que la formation de tel ou tel isomère dépend à la fois et du réactif et de la structure des glycols et des oxydes.

Avec SO^4H^2 concentré, la transformation est accompagnée de la migration tantôt du radical phényle, tantôt du radical méthyle; alors que l'anhydride acétique provoque dans tous les cas et uniquement la migration du radical phényle.

Quel que soit le moyen employé pour provoquer les transpositions intramoléculaires, les oxydes d'éthylène ont donné les mêmes composés que les glycols.

(21) BARNETT et MATHEWS, *D. ch. G.*, 1926, t. 59, p. 1432.
(22) ANSCHÜTZ, *Ann. Lieb.*, 1886, t. 305, p. 305.

N° 93. — Hydrogénation catalytique sous pression réduite (1). III. Réduction des nitriles dans le vide, par René ESCOURROU,

(17.5.1929.)

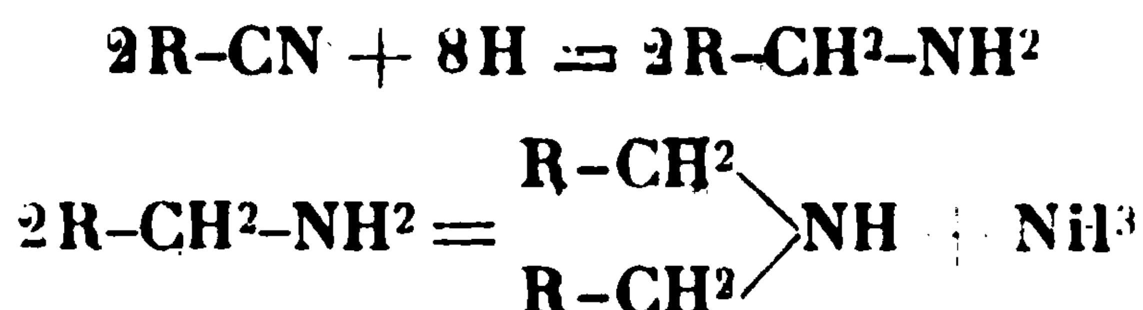
En hydrogénant les nitriles par la méthode Sabatier et Senderens, ou bien sur le nickel mouillé, ou encore sur le noir de platine ou le palladium colloïdal, au lieu de former seulement l'amine primaire attendue :



$$R\text{-}C\equiv N \xrightarrow{4H} R\text{-}CH^2\text{-}NH^2$$

on a, en réalité, un mélange de l'amine primaire et secondaire $(R.CH^2)^2NH$, où celle-ci est généralement prédominante, et même, ordinairement, l'amine primaire prend naissance en trop petite quantité pour que l'on puisse recourir normalement à cette méthode pour la préparer.

MM. Sabatier et Senderens ont pensé, pour expliquer cette réaction, à une action dédoublante du métal ;

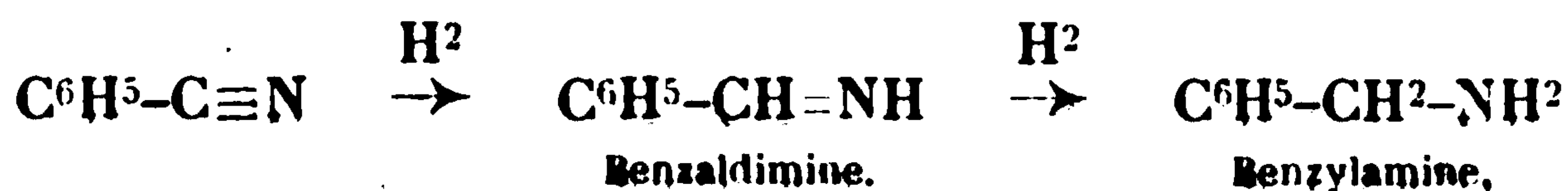


$$2R\text{-}CN + 8H = 2R\text{-}CH^2\text{-}NH^2$$

$$2R\text{-}CH^2\text{-}NH^2 = \begin{matrix} R\text{-}CH^2 \\ R\text{-}CH^2 \end{matrix}\!\!>NH + NH^3$$

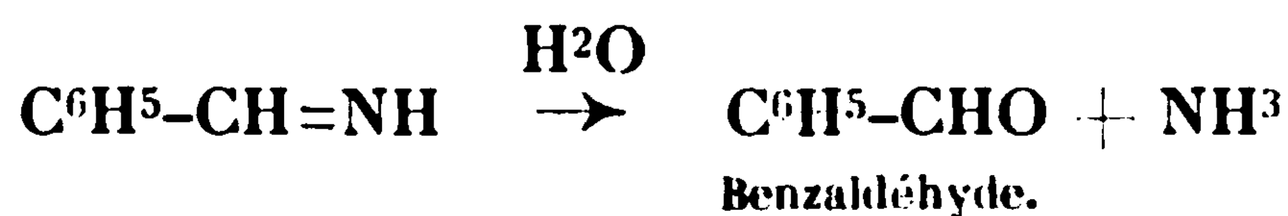
Paal et Gerum (2) qui ont appliqué, les premiers, au benzonitrile leur méthode générale d'hydrogénation par le palladium colloïdal en milieu hydro-alcoolique ont obtenu un mélange de benzylamine, de dibenzylamine, d'ammoniac et un peu d'aldéhyde benzoïque, et ils se sont préoccupés de l'origine de la dibenzylamine ; ils attribuent sa présence à l'action réciproque de l'aldéhyde benzoïque et de l'ammoniac, issus de l'hydrolyse de l'imine, qui donne de l'hydrobenzamide, laquelle, par réduction ultérieure, fournit le mélange de benzylamine et de dibenzylamine.

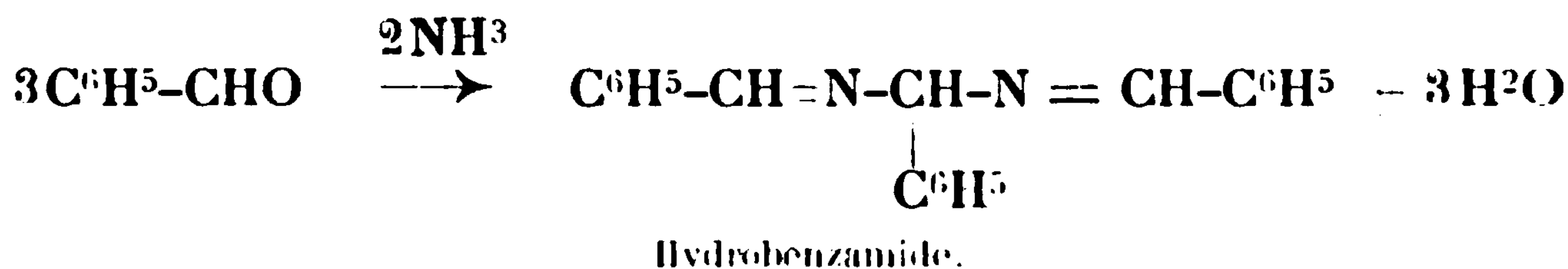
Voici alors le processus réactionnel admis par certains auteurs, Paal et Gérum (*loc. cit.*), Rupe et Becherer (3), von Braun (4) pour expliquer la présence de ces deux dérivés :

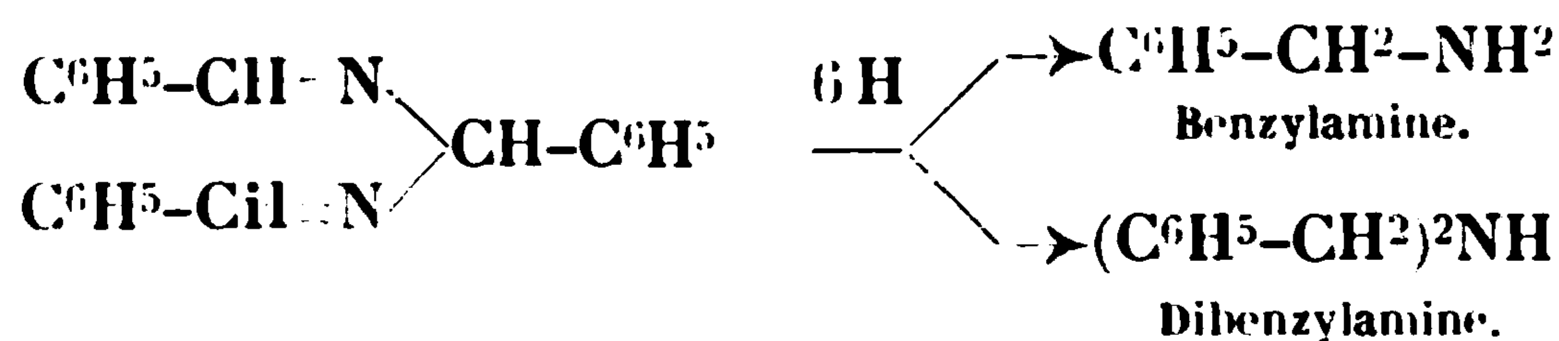


$$C^6H^5\text{-}C\equiv N \xrightarrow{H^2} \underset{\text{Benzaldimine.}}{C^6H^5\text{-}CH{=}NH} \xrightarrow{H^2} \underset{\text{Benzylamine,}}{C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}NH^2}$$

(1) I et II, *Bull.*, 1928, p. 1101 et 1204. — GRIGNARD et ESCOURROU, *C. R.*, 1925, t. 180, p. 1883.
(2) *D. ch. G.*, 1909, t. 42, p. 1554.
(3) *Helv. chim. Acta*, 1923, p. 880.
(4) *D. ch. G.*, 1923, t. 56, p. 1988.



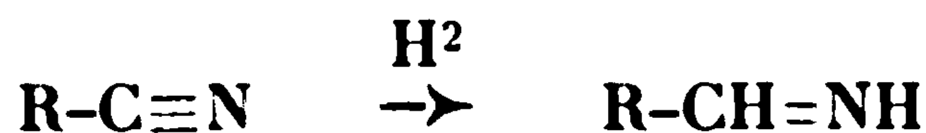




Mais cette hypothèse ne donne pas une explication toujours satisfaisante de la formation de l'amine secondaire, puisque, comme l'a montré Mignonac (5) en effectuant la réduction en milieu anhydre, on arrive à des résultats identiques sans constater la présence d'aldéhyde benzoïque.

Nous avions pensé, M. Grignard et moi (6), qu'en appliquant aux nitriles l'hydrogénation sous pression réduite qui avait déjà donné de bons résultats dans le cas des alcools éthyléniques, il serait peut-être possible d'orienter la réaction vers la formation d'amine primaire. Les premiers résultats ont vite montré qu'il n'en est rien. L'abaissement de la pression, au contraire, favorisant le départ d'ammoniac tend à donner, plutôt, l'amine secondaire.

Mais, par contre, sous des vides suffisants, l'hydrogénation s'arrête à la première phase, en donnant le terme aldimine :



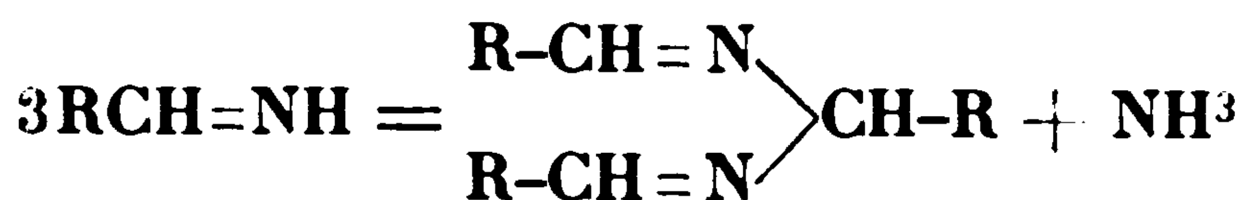
et dans des conditions convenables cette réaction se produit seule.

On connaissait déjà des corps R.CH=N.R, tels que la benzylbenzaldimine : $C^6H^5.CH=N\text{-}CH^2.C^6H^5$, mais les aldimines : R.CH=NH n'avaient pu encore être préparées. A notre connaissance, seul Busch (7) a pu isoler le chlorhydrate de benzaldimine $C^6H^5.CH=NH.HCl$, mais n'a pu obtenir la base à l'état libre.

Dans le procédé Sabatier et Senderens, on peut, avec Mignonac (*loc. cit.*), admettre qu'il y a bien hydrogénation fractionnée du nitrile et formation intermédiaire d'imine, mais celle-ci particulièrement instable, comme on le sait, sous l'influence de la température élevée (180 à 200°), doit se condenser immédiatement avec élimination de gaz ammoniac pour donner, dans le cas des nitriles aromatiques, tout au moins, l'hydramide correspondante dont l'hydrogénation ultérieure fournit les amines secondaire et primaire, et

(5) *C. R.*, 1920, t. **171**, p. 114.
(6) Grignard et Escourrou, *C. R.* (*loc. cit.*).
(7) *D. ch. G.*, 1896, t. **29**, p. 2137.

c'est la résultante de ces réactions que l'on peut seule observer :



$$3RCH{=}NH = \begin{matrix} R{-}CH{=}N \\ R{-}CH{=}N \end{matrix}\!\!>\!CH{-}R + NH^3$$



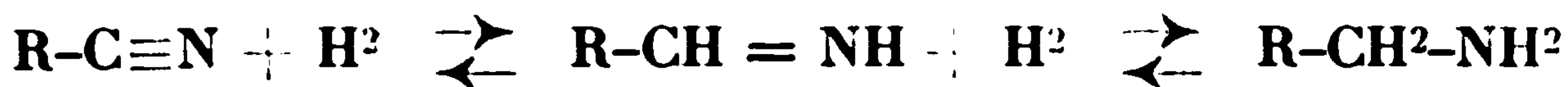
$$(RCH)^3N^2 + 3H^2 = RCH^2{-}NH^2 + (RCH^2)^2NH$$

Mignonac (8) pour tourner la difficulté, a essayé de réaliser l'hydrogénation en milieu liquide (soit dans l'alcool absolu, soit dans l'éther anhydre) pour éviter l'influence néfaste de la température. Il n'a fixé que la quantité d'hydrogène théorique, afin de ne pas bloquer complètement la liaison multiple (1 mol. de H pour 1 mol. de nitrile). Mais l'évaporation lente du solvant favorise le départ d'ammoniac et il n'a pu isoler qu'un mélange de benzylamine et de benzalbenzylamine.

Il n'en est plus de même si l'on pratique l'hydrogénation dans le vide suivant la technique et dans l'appareil déjà décrits (9).

En raison de la très courte durée de contact avec le catalyseur, l'imine ne se décompose pas dans le vide, à la température relativement basse où l'on peut alors opérer, et condensée aussitôt, il est possible de la saisir avant qu'elle n'ait eu le temps d'évoluer.

Mais on pourrait encore admettre que l'on a dans le vide, non pas une hydrogénation par étapes, mais un équilibre entre une action hydrogénante et une déshydrogénation, puisque, comme l'ont montré MM. Sabatier et Gaudion (10) et Mailhe et de Godon (11), on peut revenir aux nitriles par déshydrogénation des amines sur le nickel :



$$R{-}C{\equiv}N + H^2 \rightleftarrows R{-}CH = NH + H^2 \rightleftarrows R{-}CH^2{-}NH^2$$

Nous avons opéré sur des termes élevés (benzonitrile, cyanure de benzyle) pour éviter les difficultés de condensation dans le vide ; dans ces cas, la réaction présente une grande netteté, les imines étant plus stables et donnant des produits de condensation d'autant moins complexes que le résidu supportant la fonction imine est plus électronégatif. Pour les nitriles de poids moléculaire moindre, il faudrait refroidir avec un mélange neige carbonique/acétone ou dans l'air liquide ; la possibilité d'arrêter l'hydrogénation à la première phase doit encore subsister, et nous nous proposons d'en faire la preuve.

OBTENTION DES ALDIMINES.

1° *Phényléthanaldimine.*

Le cyanure de benzyle soumis à l'hydrogénation dans le vide avait les caractéristiques suivantes :

(8) *C. R.*, 1920, t. **171**, p. 115.
(9) Escourrou, *Thèse doctorat, Sc. physiques*, Lyon 1925.
(10) *C. R.*, 1917, t. **165**, p. 224.
(11) *Bull. Soc. chim.*, 1917, t. **21**, p. 278.

$\left\{ \begin{array}{l} Eb_{19} = 117\text{-}118° \\ Eb_{760} = 230\text{-}231° \end{array} \right.$ $n_D^{12} = 1,5265$ (33°,11′) (12) $d_{17} = 1,010$

Dans un premier essai, j'ai suivi approximativement la fixation d'hydrogène par la variation de l'indice réfractométrique. La réduction fut réalisée sur l'oxyde de platine monté sur ponce, comme catalyseur.

Après un premier passage à 165° sous 240 mm., le produit recueilli marque $n_D^{19} = 1,5352$ (31°,30′) : l'hydrogénation se poursuit encore dans un deuxième passage $n_D^{18} = 1,5877$ (31°) et l'indice demeure ensuite sensiblement constant, même si le produit est repassé sur le catalyseur.

Quelques petits cristaux blancs d'acide phénylacétique, F. 75-76°, se séparent dans le liquide par suite d'une trace d'humidité accidentellement introduite.

Si l'on insiste en élevant la température (vers 190°), l'hydrogénation va alors plus loin comme le montre la brusque variation de l'indice $n_D^{18} = 1,5248$ (33°,30′) et à la rectification on constate qu'il s'est formé de nouveaux corps très différents du cyanure de benzyle :

1° Vers 140°, on sépare un peu d'éthylbenzène qui, rectifié sur Na, passe à 135-136° ;

2° 195-197° : une petite quantité de β-phényléthylamine : $C^6H^5.CH^2.CH^2\text{-}NH^2$ qui, traitée par HCl, donne uu chlorhydrate F. 217° ;

3° 210-215° : c'est la plus grosse fraction : donne un chlorhydrate F. vers 180° en se sublimant. Par distillation à la pression ordinaire, il y a légère décomposition avec perte d'ammoniac ; c'est de la phényléthanaldimine, comme nous le verrons plus loin ;

4° Au-dessus de 215°, faible portion de produits supérieurs.

Dans ce dernier passage la réduction a donc franchi une nouvelle étape : l'indice après avoir atteint un maximum a décru brusquement.

Donc, contrairement à ce que l'on constate d'ordinaire, la fixation d'hydrogène sur le cyanure de benzyle a d'abord donné un corps d'indice de réfraction plus élevé que celui du produit initial. Il y avait lieu de se demander si cette élévation ne correspondait pas à des valeurs différentes des incréments de N dans les fonctions nitrile et imioe et il convenait, dans un nouvel essai, d'arrêter la réduction à la première phase pour l'étude du produit ainsi formé.

Aldimine. — La catalyse réalisée cette fois à 200° sous 220 mm. donne un produit : $n_D^{14} = 1,5402$ (30°,30′) (l'indice ne varie pas par un nouveau passage).

Le liquide recueilli se prend intégralement en une masse blanche, par addition de HCl ; ce chlorhydrate traité par l'eau subit une hydrolyse facile en donnant une huile. Il fond vers 180° avec sublimation (tandis que le chlorhydrate de l'amine primaire fond à 217°).

A la rectification, tout passe intégralement à 212-214° sous 750 mm. (avec légère perte de NH^3 correspondant à la formation d'un peu d'hydrobenzamide). N'ayant effectué qu'un seul passage

(12) Déviation angulaire au réfractomètre de Pulfrich.

sur le catalyseur, il n'y a plus trace d'éthylbenzène comme précédemment.

Il est intéressant de constater la netteté des différences des points d'ébullition.

Nitrile : $C^6H^5-CH^2-C \equiv N$ Eb = 230°..... } ΔEb = 16-17°
Aldimine : $C^6H^5-CH^2-CH=NH$ Eb = 213-214°. }
Amine primaire : $C^6H^5-CH^2-CH^2-NH^2$ Eb = 195-197°. } ΔEb = 18-19°

Remarquons que le point d'ébullition de l'imine tient exactement le milieu entre ceux du nitrile et de l'amine primaire, ce qui nous fournit une indication sur sa grandeur moléculaire.

La double liaison carbone-azote plus résistante à l'action du brome qu'une liaison éthylénique ordinaire ne le fixe pas ou très peu.

Polymère de l'aldimine. — Cette imine est relativement stable contrairement à la benzaldimine (du benzonitrile) que nous décrirons plus loin, et dont la durée de vie est plus courte par suite d'une évolution assez rapide avec départ d'ammoniac.

Elle peut se conserver plusieurs jours en vase clos. Mais exposée à l'air, et sur une grande surface, elle se transforme entièrement, au bout de quelques jours, en une masse cristallisée en magnifiques feuillets incolores, F. vers 83-85° (en se sublimant). Ce n'est donc pas de l'acide phénylacétique (F. 76°,5 et soluble dans l'éther) qui pourrait provenir de l'oxydation à l'air de l'aldéhyde résultant d'une hydrolyse de l'imine, mais bien un polymère.

Ces cristaux sont insolubles dans l'éther ordinaire, et cette remarque permet de les débarrasser des traces d'acide phénylacétique ou d'huiles pouvant les imprégner.

Insolubles dans l'alcool froid, dans la ligroïne, ils se dissolvent à chaud dans ces solvants, mais comme ils ne reprécipitent plus par refroidissement, on peut supposer qu'ils subissent par chauffage une transformation avec perte d'eau. Il est, en effet, nécessaire d'évaporer le solvant et de laisser réhydrater à l'air pour retrouver le polymère initial.

Cette imine placée, au contraire, dans le vide sulfurique, même étalée sur une grande surface, s'est conservée plusieurs jours, tandis qu'un témoin à l'air libre s'était rapidement polymérisé. Dans les mêmes conditions, mais dans l'air sec, elle donne, assez lentement, une masse visqueuse différente des cristaux qui se forment à l'air libre, probablement parce que, en l'absence d'humidité, ne pouvant évoluer vers le polymère, type aldéhydate : $[C^6H^5.CH^2.CH{=}NH + H^2O]^3$, la transformation en type hydrobenzamide avec départ d'ammoniac doit être alors prédominante.

Analyse du polymère. — Je l'ai purifié par lavages à l'éther; on sèche ensuite sur brique poreuse, puis dans le vide sulfurique, mais comme il semble se produire alors une légère efflorescence, correspondant à une perte d'eau, il vaut mieux ne pas prolonger le

séjour dans l'exsiccateur que l'on n'utilisera que pour chasser les dernières traces d'éther.

0,3002 substance ont donné : CO^2 = 0,780 ; H^2O = 0,218

		C 0/0	H 0/0
	d'où : Trouvé..	70,90	8,06
pour : $[C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH = NH + H^2O]^3$.	Calculé..	70,07	8,03
pour : $\begin{matrix} C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH = N \\ C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH = N \end{matrix} > CH\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$.	Calculé..	84,70	7,05
pour : $C^3H^5\text{-}CH^2\text{-}CH = NH$.	Calculé..	80,6	7,47

Ou voit donc, nettement, qu'il y a bien eu polymérisation avec fixation d'eau pour donner un type aldéhydate.

Nous admettrons qu'il s'agit du trimère par analogie avec les autres types d'aldéhydates d'ammoniac (13), car il ne nous a pas été possible de déterminer son poids moléculaire en raison de son insolubilité à froid dans les différents solvants. L'ébullioscopie, seule possible ici. ne donnerait pas d'indication valable; comme l'a montré Aschan (*loc. cit.*), il y a dissociation et l'on obtient alors des chiffres bien trop faibles.

Hydrolyse de l'imine. — En traitant quelques gouttes du produit par KOH 5 0/0, à l'ébullition, j'ai constaté, au bout d'un moment, un dégagement d'ammoniac. Après refroidissement, on acidule par SO^4H^2, et l'on perçoit l'odeur fraîche, puissante et caractéristique de l'aldéhyde phényléthylique. (L'action de l'alcali doit donner, en même temps, un mélange d'aldéhyde et d'alcool selon la réaction de Cannizaro.)

Mais il convient de remarquer que cette réaction d'hydrolyse ne se produit pas avec la facilité généralement admise pour les imines; le chauffage avee l'eau, à la pression ordinaire, n'est pas suffisant pour développer l'odeur de l'aldéhyde phényléthylique. Peut-être que l'alcali favorisant le départ d'ammoniac donne d'abord un composé du type hydrobenzamide dont l'hydrolyse présenterait plus de diificulté. Il se peut, encore, que cette difficulté d'hydrolyse soit un peu spéciale à des imines aromatiques en raison du caractère électronégatif du résidu supportant la fonction imine. Mignonac (14) a indiqué en effet, que la fonction imine était d'autant plus stable vis-à-vis de l'eau, que ce caractère électronégatif était plus accentué.

Par conséquent, l'hydrogénation dans le vide du cyanure de benzyle peut donner intégralement l'aldimine qu'il est possible d'isoler dans ces conditions.

On obtient les mêmes résultats en employant le Ni sur ponce très finement granulée; mais avec un catalyseur très actif il est nécessaire d'opérer sous un meilleur vide.

(13) Voir ASCHAN, *D. ch. G.*, 1915, t. **48**, p. 874, ou *Bull. Soc. chim.*, 1916, 549.

(14) *C. R.*, 1920, t. 170, p. 936.

Cette aldimine, en absorbant l'humidité atmosphérique subit une transformation lente et à peu près intégrale pour donner un polymère : $[C^8H^9N + H^2O]^n$ (vraisemblablement $n = 3$). Ce sont ces produits de polymérisation que l'on avait toujours obtenus dans les tentatives d'isolement de ces aldimines par les procédés dont on disposait jusqu'à présent.

2° *Benzaldimine.*

Je suis parti d'un benzonitrile dont les constantes étaient les suivantes :

$\left\{ \begin{array}{l} Eb_{36} = 94\text{-}96° \\ Eb_{760} = 191° \end{array} \right.$ $n_D^{14} = 1,53432$ (31°,40′) $d_{14} = 1,014$

Réfraction moléculaire : $\left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé : } 31,59 \\ \text{Calculé : } 31,673 \end{array} \right.$ (15)

L'hydrogénation fut réalisée, cette fois, sur le Ni et dans le vide. Ce catalyseur avait été obtenu par réduction de l'oxyde de nickel préparé par calcination d'un mélange de nitrate pur et de ponce très finement granulée. La réduction ne fut pas opérée dans le tube même qui devait servir à la catalyse; aussi, pour éviter que le métal ne manifestât ensuite, au contact de l'air, ses propriétés pyrophoriques, on le laissa refroidir dans un lent courant de CO^2, et il fut conservé dans l'alcool méthylique.

Dans un premier essai, la réduction ayant été effectuée à 140° sous 50 mm., le liquide recueilli avait une réaction très nettement alcaline, une forte odeur ammoniacale, et un indice de réfraction en augmentation très sensible : $n_D^{14} = 1,5642$ (25°50′).

Par HCl, il donne un chlorhydrate fondant vers 235° (sans fusion instantanée); c'est vraisemblablement un produit souillé d'impuretés. A la rectification on isole, en effet :

1° Rien avant 183°.

2° 183-187°. C'est l'amine primaire : $C^6H.C^5H^2.NH^2$, donnant un chlorhydrate F. 248°, mais elle est souillée par un peu d'imine dont le point d'ébullition n'est pas cette fois suffisamment éloigné, pour permettre, comme dans le cas du cyanure de benzyle, de la séparer.

Par refroidissement et exposition à l'air de ce liquide, il y a formation rapide de cristaux fondant vers 85-90°; abandonnés quelques jours dans un exsiccateur à SO^4H^2, on constate un accroissement du point de fusion jusqu'à 103-105°; il s'agit d'un peu d'hydrobenzamide (F. 110°) encore imparfaitement purifiée, et qui a pris naissance, comme nous le verrons plus loin, par condensation de l'imine avec perte d'ammoniac sous l'influence de la chaleur.

3° Entre 190-195°, il passe très peu de nitrile ayant échappé à la réduction (pas de réaction avec HCl).

4° Vers 300-305°, portions supérieures à forte odeur ammoniacale,

(15) En prenant la valeur de l'azote pour un nitrile aromatique, donnée par Eisenlohr : N = 3,79.

et qui montrent que, dans cet essai, malgré la température et la pression relativement basses, la réduction est allée trop loin.

Donc, même dans le vide, avec ce catalyseur au Ni, l'hydrogénation d'un nitrile est encore très intense.

Pour la modérer, je disposais de deux facteurs : pression et température.

C'est surtout sur la pression qu'il fallait agir, puisque, pour l'abaissement de la température, on est limité par les points d'ébullition du corps en expérience et des produits secondaires de la réaction qui risqueraient d'encrasser et de paralyser trop vite le catalyseur par condensation à sa surface.

Hydrogénation du benzonitrile sous un bon vide.

Le vide fut réalisé, cette fois, au moyen de la pompe à moteur de Gaiffe, et malgré le débit de celle-ci, il ne put être inférieur à 10-13 mm., en raison de l'arrivée de l'hydrogène et de la tension de vapeur des corps à la température de l'expérience.

Le liquide ainsi recueilli sous 10-11 mm., à une température inférieure à 175°, sent à peine l'ammoniac (tandis que, sous le même vide, si l'on élève la température à 210°, l'odeur ammoniacale inteuse réapparaît, on voit donc qu'il y a intérêt à se tenir en dessous d'une température limite).

Ce liquide $n_D^{12} = 1,5725$ (23°20') est surtout constitué par de la benzaldimine. Il se prend intégralement en masse par addition de HCl, F. 203-204° (au lieu de 181° indiqué par Busch).

Ce chlorhydrate, exposé à l'air, commence à se colorer en rose au bout d'une demi-heure, et on perçoit l'odeur de benzaldéhyde, signe d'une hydrolyse. Comme l'imine dont il dérive, ce chlorhydrate est bien moins stable que celui que j'avais précédemment obtenu à partir de la phényléthanaldimine; aussi Busch (16), qui avait réussi à le préparer directement, n'a jamais pu isoler la base à l'état libre.

Propriétés de la benzaldimine. — Elle se polymérise rapidement à l'air en donnant des cristaux (aiguilles), très solubles dans l'éther à froid. C'est de l'hydrobenzamide résultant du départ de gaz ammoniac suivant :



$$3C^6H^5\text{-}CH = NH \rightarrow NH^3 + \begin{matrix} C^6H^5\text{-}CH = N \\ C^6H^5\text{-}CH = N \end{matrix} \!\!>\! CH\text{-}C^6H^5$$

J'ai montré que, dans les mêmes conditions, la phényléthanaldimine fournit uniquement, au contraire, des cristaux (feuillets) correspondant à une polymérisation avec fixation d'eau, pour donner un type « aldéhydate d'ammoniac » :



$$[R\text{-}CH^2\text{-}CH = NH + H^2O]^3$$

En raison de l'instabilité plus grande de la benzaldimine, la con-

(16) *D. ch. G.*, 1896, t. 29, p. 2137.

densation avec départ de NH^3 devient la réaction tout à fait prédominante, et la seule qu'il soit possible d'observer. On retrouve ainsi la différence caractéristique entre les aldéhydes aromatiques et les autres au point de vue de leur condensation avec l'ammoniac.

Si l'on essaie de distiller cette imine à la pression ordinaire, elle se décompose avec dégagement abondant d'ammoniac, et sur l'extrémité de la tubulure latérale du ballon de Wurtz on recueille par refroidissement des cristaux fondant vers 105° (hydrobenzamide).

Cette benzaldimine n'est pas stable, même à la température ordinaire. Si on veut la conserver en vase clos, après deux jours, on constate en le débouchant une forte odeur ammoniacale et, si l'on détermine alors l'indice de réfraction, on remarque une régression ($n_D^{13} = 1{,}5670$ (24°40′) qui prouve bien que cette imine évolue. Sa durée de vie est néanmoins suffisante pour permettre de la saisir et de fixer ses constantes.

Analyse de l'imine. — Elle a été effectuée, peu après sa préparation, sur des prises d'essais prélevées dans des petites ampoules scellées au moment de sa sortie de l'appareil à catalyse.

0gr,270 de substance ont donné : $CO^2 = 0{,}785$; $H^2O = 0{,}167$

		C 0/0	H 0/0
	d'où : Trouvé........	79,3	6,87
pour : $C^6H^5\text{-}CH = NH$	Calculé........	80,00	6,66
pour : $\begin{matrix} C^6H^5\text{-}CH = N \\ C^6H^5\text{-}CH = N \end{matrix} \rangle CH\text{-}C^6H^5$	Calculé........	84,5	6,04

Constantes : $d_{13} = 1{,}009$ $n_D^{12} = 1{,}5725$

Pour le calcul de la réfraction moléculaire, l'incrément de N dans le groupement $= NH$ n'a pas été déterminé puisque ces corps n'avaient pu encore être isolés. Nous avons pris la valeur de l'azote dans le cas imine substituée $N = 3{,}776$ (17).

Réfraction moléculaire : { Trouvé : 34,27 ; Calculé : 33,767 }

L'exaltation d'une demi-unité semblerait due à la conjugaison de la double liaison avec le noyau.

Poids moléculaire. — Il a été déterminé dans le benzène cryoscopique (sans thiophène). Pt de congélation $= + 4°{,}27$.

0gr,500 de benzaldimine ont été dissous dans 26gr,1 C^6H^6. Trouvé pour le point de congélation de ce mélange : $+ 3°{,}5$.

Donc abaissement : $4{,}27 - 3{,}50 = 0°{,}77$

$$\text{d'où : } M = \frac{100 \times 0{,}500 \times 50}{0{,}27 \times 26{,}1} = 124$$

(17) Eisenlohr, *Spektrochemie Organischer Verbindungen*, 1924, Stuttgart, p. 64.

Or, le P. M. de l'imine est égal à 105, tandis que celui de l'hydrobenzamide égale 298.

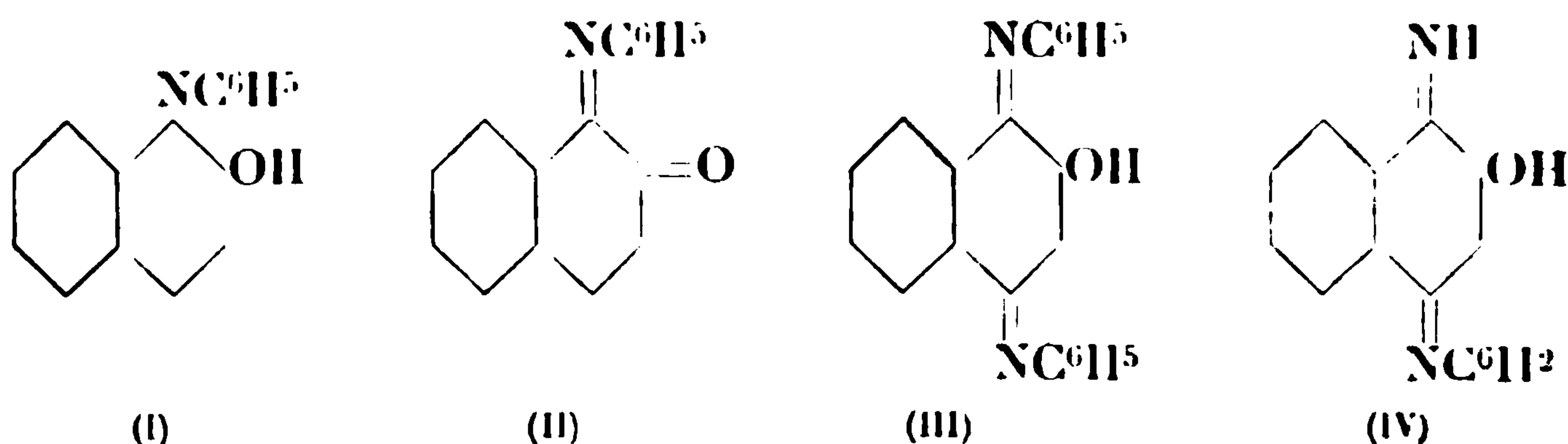
Le chiffre trouvé est donc un peu fort pour l'imine. Mais cet accroissement est dû à la présence d'un peu d'hydrobenzamide, l'imine ayant déjà évolué, comme le confirme aussi l'indice de réfraction, cette détermination ayant été faite seulement un jour et demi après la préparation.

(Faculté des Sciences de Lyon. Chimie générale.)

N° 94. — Nouveaux dérivés des naphtoquinones ; par MM. R. LANTZ et A. WAHL.

(18.5.1929.)

Nous avons fait connaître (1) une série de nouveaux dérivés de la naphtoquinone, dont le premier terme, la diphénylimino-1.4-oxy-2-naphtoquinone (III) est préparée à partir du phénylamino-1-oxy-2-naphtalène (I). Celui-ci est oxydé en quinone (phénylimino-1-naphtoquinone-1.2 (II) puis condensé avec l'aniline :



On pouvait penser qu'une réaction semblable appliquée à l'amino-naphtol donnerait l'imino-1-oxy-2-phénylimino-naphtoquinone (IV). Par oxydation de l'aminonaphtol en milieu alcalin, Liebermann et Jacobson (2) ont, en effet, obtenu une poudre violet foncé ; l'analyse correspond à la formule $C^{10}H^6NHO$. Nous n'avons pas reproduit cette expérience, car il nous a semblé plus simple de condenser l'iminoquinone qui pouvait prendre naissance avec l'amine aromatique, immédiatement après sa formation, afin d'éviter la destruction de ce produit peu stable. D'ailleurs le produit de Liebermann et Jacobson n'est pas certainement l'iminoquinone. Comme nous l'avons fait remarquer dans notre travail précédent, il faut éviter d'opérer en milieu acide car le groupement en position 1 est alors éliminé ; dans le cas de l'amino-naphtol on obtient la betanaphtoquinone (3).

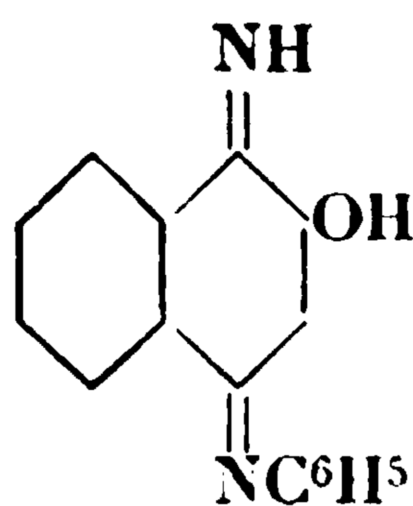
Les conditions opératoires que nous avons tout d'abord employées sont analogues à celles utilisées dans la préparation du dérivé cuivrique de la diphénylimino-1.4-oxy-2-naphtoquinone à partir du

(1) *C. R.*, 1925, t. 180, p. 1509 ; *Bull.*, 1925, t. 37, p. 894.
(2) *Annalen*, t. 211, p. 55.
(3) Stenhouse et Groves, *Annalen*, t. 189, p. 154.

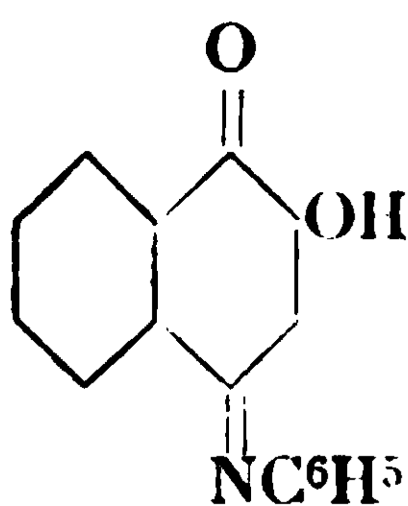
phénylamino-1-oxy-2-naphtalène (4). Elles consistent à agiter au contact de l'air l'aminonaphtol mélangé avec de l'aniline et de l'oxyde de cuivre hydraté; le produit obtenu est très anologue au dérivé cuivrique du phénylimino-1-oxy-2-phénylimino-4-naphtoquinone; comme lui on peut le faire recristalliser. Hydrolysé par l'acide chlorhydrique à froid, il donne de l'oxy-2-phénylamino-4-naphtoquinone (anilido-betanaphtoquinone) en libérant de l'ammoniaque.

Nous avons essayé ensuite la même réaction en milieu aqueux légèrement alcalin. en agitant au contact de l'air l'aminonaphtol avec de l'aniline. On obtient ainsi un produit dont il est facile d'extraire l'imine cherchée pas dissolution dans la soude étendue et reprécipitation par le bicarbonate de soude, le produit obtenu peut être recristallisé eu aiguilles jaunes; hydrolysé par l'acide à froid, il donne de l'oxy-2-phénylimino-4-naphtoquinone-1.4 et de l'ammoniaque; il est identique au produit que nous avons obtenu par les méthodes suivantes et que nous avons analysé.

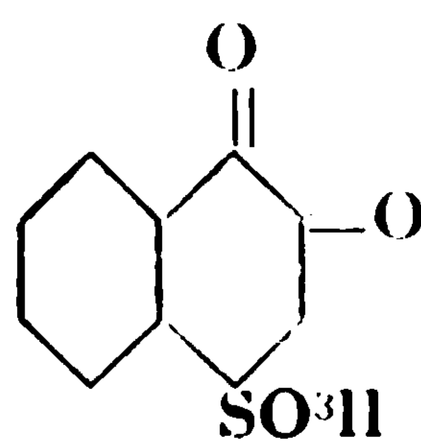
L'analogie de la formule de notre composé avec celle de l'oxy-2-arylimino-4-naphtoquinone (V) que Bōniger (5) a obtenu par l'action de l'acide naphtoquinone-1.2-sulfonique-4 (VI) sur l'aniline nous a incité à appliquer un procédé de préparation analogue. Or, l'acide imino-1-naphtoquinone-1.2-sulfonique-4 est inconnu. Il devrait se former dans l'oxydation de l'acide amino-1-naphtol-2-sulfonique-4, mais on sait qu'il n'en est pas ainsi, car par oxydation à l'air en milieu alcalin on obtient des produits bruns (6), qui, ensuite par chauffage, se transforment en colorants bruns chromatables en vert (vert d'alizarine B) brevetés par Dahl (7); d'autre part l'oxydation en milieu acide conduit justement à l'acide naphtoquinone-sulfonique (VI) de Bōniger (5). Il nous paraissait probable que le produit (VII) que nous cherchions à obtenir, se formait d'abord, puis était hydrolysé par l'acide.



(IV)



(V)

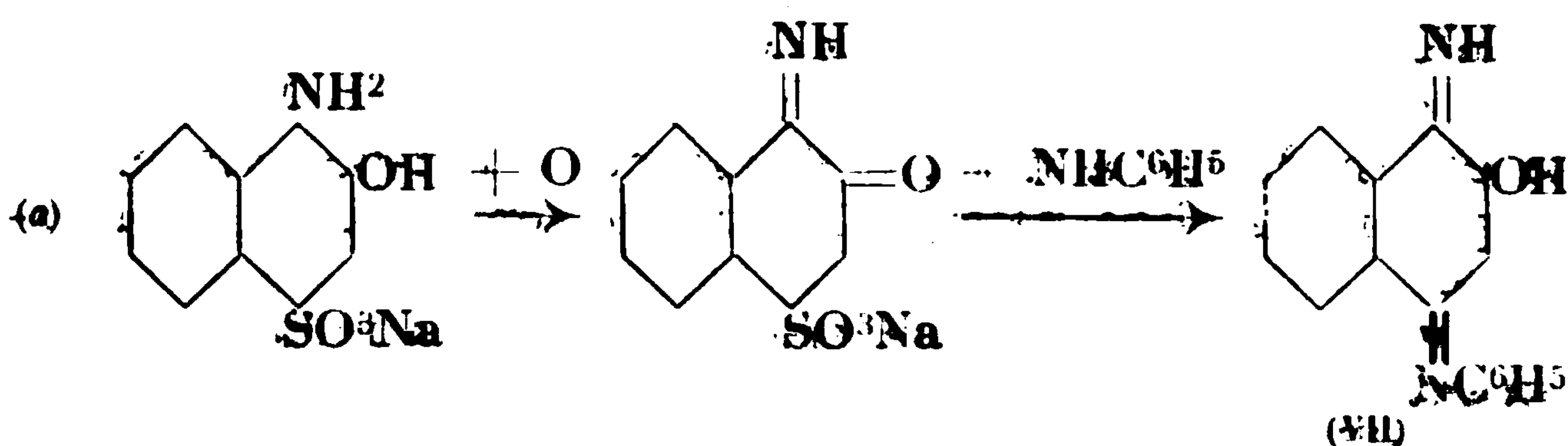


(VI)

Pour obtenir la réaction régulière, nous avons opéré simultanément l'oxydation de l'aminonaphtol sulfonique et sa condensation avec l'aniline par simple agitation au contact de l'air de la solution aqueuse légèrement alcaline de ces deux corps. L'imine se sépare à l'état cristallisé, très pure. On peut d'ailleurs remplacer l'oxygène de l'air par un autre oxydant tel que l'oxygène pur, l'hypochlo-

(4) *Bull.*, 1925, t. 37, p. 898.
(5) *D. ch. G.*, 1894, t. 27, p. 25.
(6) SCHMIDT, *J. f. prak. Chem.*, t. 44, p. 526.
(7) D. R. P., 82097, *Friedl.*, t. 4, p. 501.

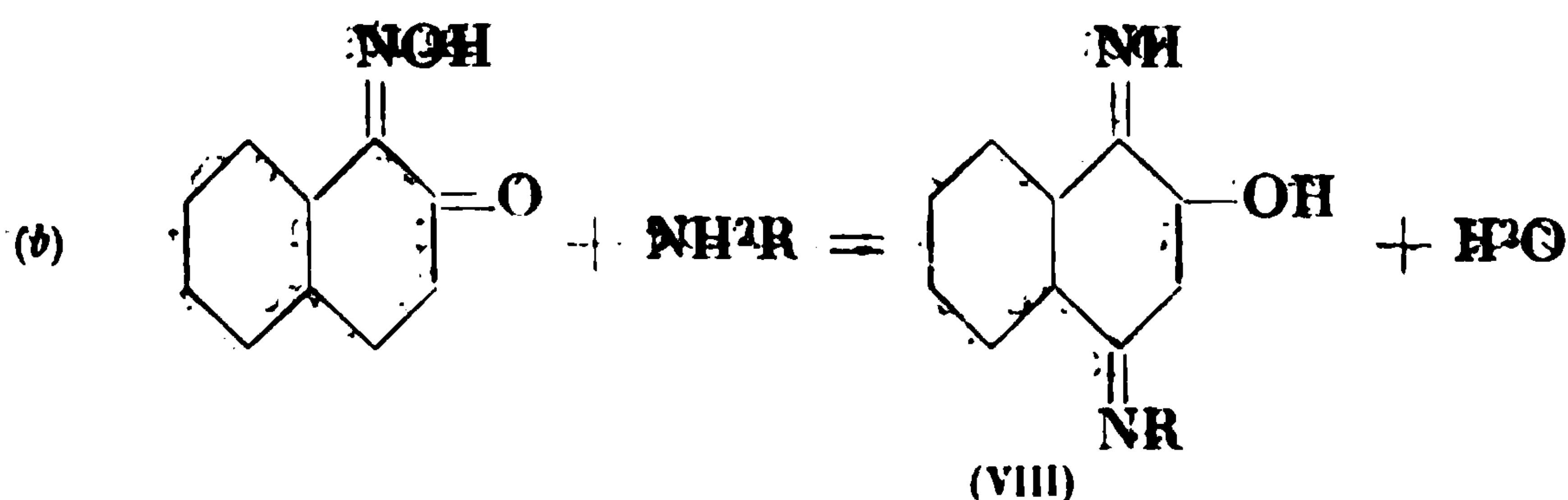
rite de sodium, le persulfate d'ammoniaque, l'iode en milieu bicarbonate. La réaction peut alors s'écrire :



Cette réaction est générale et permet aussi d'obtenir les homologues par action de l'acide aminonaphtol-sulfonique sur l'ortho et la paratoluidine, la parachloraniline, l'orthoanisidine, la paraphénylène diamine, etc.

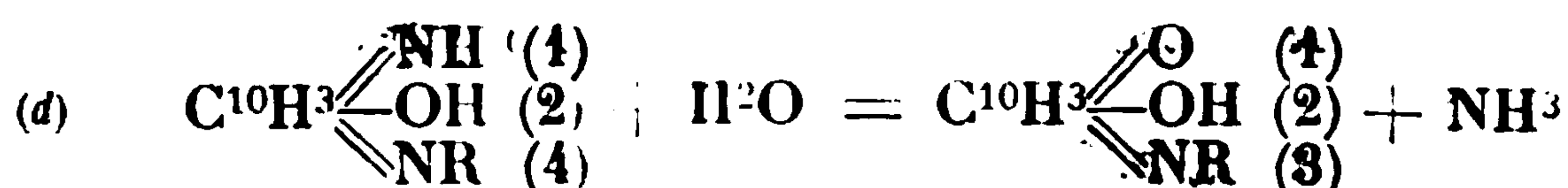
L'aminonaphtol et son dérivé sulfonique que nous avons utilisés, comme matières premières, sont tous deux obtenus par réduction du nitroso-β-naphtol ; de telle sorte qu'en dernière analyse notre réaction consiste à le réduire, puis à réoxyder les produits de réduction, en présence d'amines primaires.

Nous nous sommes demandé, s'il ne serait pas possible d'obtenir le même résultat, en faisant agir directement les amines primaires sur le dérivé nitrosé du β-naphtol suivant l'équation :



Mais les chances d'aboutir paraissaient assez minimes, car plusieurs savants se sont déjà livrés à l'étude de cette réaction, sans qu'aucun d'eux n'ait signalé la présence de l'imine (VIII). C'est ainsi que l'aniline, agissant en solution acétique, indifféremment sur le β-nitroso-α-naphtol ou sur l'α-nitroso-β-naphtol, a fourni à Fuchs (8) et à Broemme (9) la phénylamino-2-phénylimino-4-naphtoquinone-1.4 ou anilino-naphtoquinone anilide.

On peut remarquer que ces auteurs ont opéré en milieu acide ; or, nous savions que l'imine (VII) ainsi que ses dérivés présentent le caractère d'être particulièrement sensibles vis-à-vis des acides qui les hydrolysent totalement en donnant les oxy-2-arylimino-naphtoquinones-1.4.



(8) *D. ch. G.*, 1875, t. 8, p. 1023.
(9) *D. ch. G.* 1888, t. 21, p. 391.

Il en résulte que l'imine qui aurait pu prendre naissance serait immédiatement transformée dans ces conditions, et ne pourrait pas être décelée.

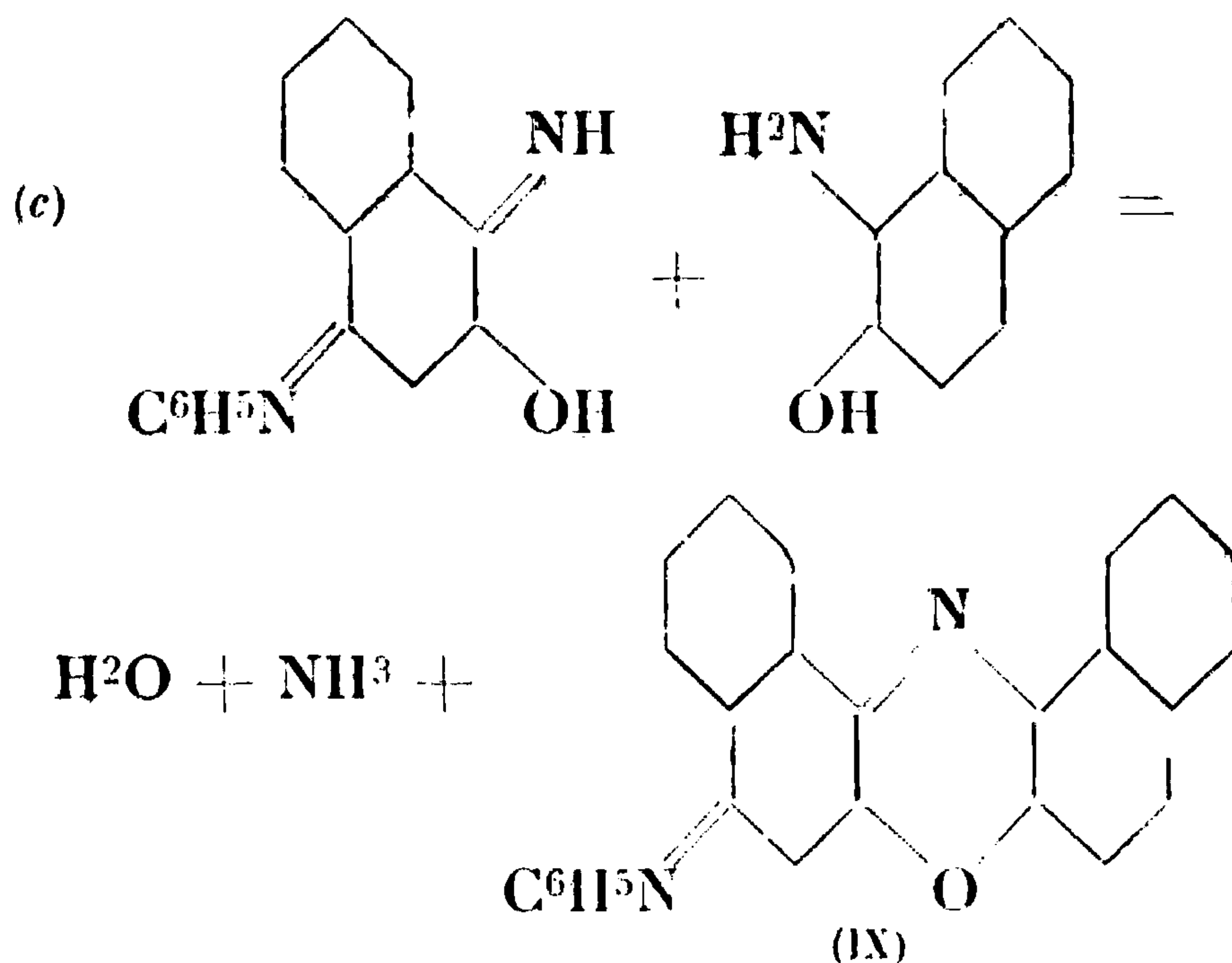
Nous avons pensé que, pour isoler l'imine, il fallait se placer dans un milieu exempt d'acide. Effectivement, en faisant bouillir pendant 12 à 15 minutes du nitroso-β-naphtol avec un grand excès d'aniline et un peu de benzine, puis en refroidissant rapidement, on peut isoler facilement l'imine cristallisée, formée d'après la réaction dont nous avons donné le schéma ci-dessus. Ce composé est identique avec l'imine obtenue par les autres méthodes. L'addition de certains catalyseurs facilite cette réaction, notamment le cuivre, l'étain divisé, etc. Le cuivre s'est montré particulièrement actif, et, dans ce cas, une partie de l'imine se trouve à l'état de combinaison cuivrique cristallisée.

L'équation (*b*), que nous avons donnée plus haut, ne représente que l'aspect global de la réaction : en réalité, elle est plus complexe, surtout en présence de cuivre. On peut isoler, dans ce cas, un composé coloré qui n'est autre que la phényldinaphtoxazine ainsi que d'autres produits cristallisés dont la nature n'est pas encore élucidée.

Le mécanisme de la réaction est vraisemblablement le suivant : l'aniline se fixe d'abord sur le dérivé nitrosé comme sur tous les dérivés de la naphtoquinone pour donner :



Mais cet hydrogène, libéré, exerce son action réductrice sur le produit précédent et le transforme en imine. Quant à la présence de la phényldinaphtoxazine, sa formation, sous l'influence du cuivre, s'explique par une réduction partielle du nitrosonaphtol en aminonaphtol; celui-ci, en se condensant avec l'imine, fournit l'oxazine suivant l'équation :



Nous avons d'ailleurs vérifié que cette oxazine prend naissance dans ces conditions et nous montrerons, dans la suite, qu'il s'agit

même là d'une nouvelle réaction générale, qui permet de préparer des matières colorantes de ce groupe.

Les imines obtenues sont des corps dont la couleur varie du jaune au brun. Ils sont tous facilement hydrolysables par les acides suivant l'équation (*d*) pour donner les arylimino-4-oxy-2-naphtoquinones correspondants et de l'ammoniaque. Ils donnent comme leurs homologues les diarylimino-oxy-naphtoquinones des dérivés cuivriques cristallisés.

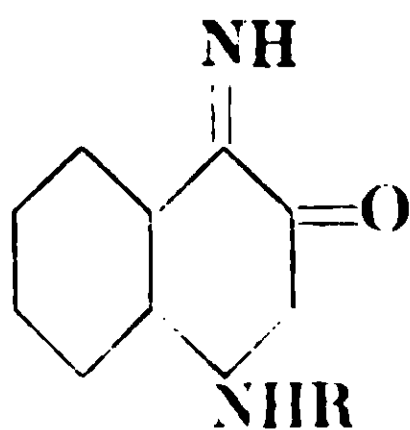
Ces nouvelles imines jouissent de la propriété très remarquable de fournir des dérivés sulfitiques incolores, contenant une molécule SO^2 par molécule d'imine. Ces composés se préparent en mélangeant une solution alcaline de l'imine avec un bisulfite alcalin. Ils sont précipités par les acides et donnent ainsi des corps bien cristallisés en aiguilles incolores. Les alcalis les détruisent et régénèrent l'imine initiale; les acides forts agissant à chaud, les transforment en oxy-2-arylimino-4-naphtoquinone.

Nous avons constaté que l'oxy-2-phénylimino-4-naphtoquinone (anilino-β-naphtoquinone) donne également un dérivé bisulfitique incolore stable en milieu faiblement acide et décomposable par les alcalis.

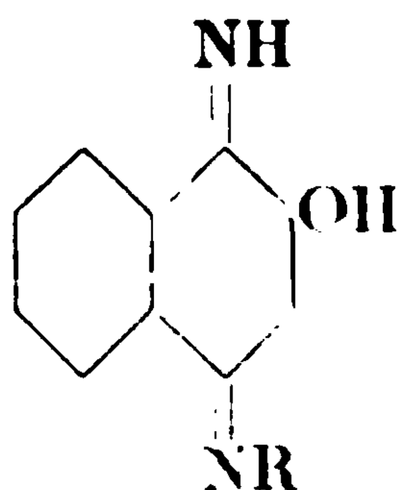
Ces dérivés sulfitiques sont à mettre en parallèle avec ceux des nitrosonaphtols et peut-être aussi avec les éthers sulfureux des naphtols de Bücherer.

Les imines sont facilement réduites par l'hydrosulfite, l'hydrogène sulfuré ou le chlorure stanneux, pour donner les amino-1-oxy-2-arylamino-4-naphtalènes: nous avons en particulier préparé et analysé le premier terme sous forme de chlorhydrate d'amino-1-oxy-2-phénylamino-4-naphtalène (XII). C'est un produit bien cristallisé; la base libre est très instable, et se réoxyde en milieu aqueux légèrement alcalin en régénérant l'imine; l'oxydation du produit solide ou de sa dissolution non aqueuse donne un produit de condensation oxazinique; nous reviendrons ultérieurement sur cette réaction (10).

Le mode de formation des imines que nous avons indiqué dans le schéma (*a*) nous inciterait à leur donner la constitution orthoquinonique (10); au contraire leur solubilité dans les alcalis dilués et la formation de dérivés cuivriques indique la présence d'un OH, selon la formule paraquinonique (XI). Il est probable que ces deux formules correspondent à des formes tautomériques tout à



(X)



(XI)

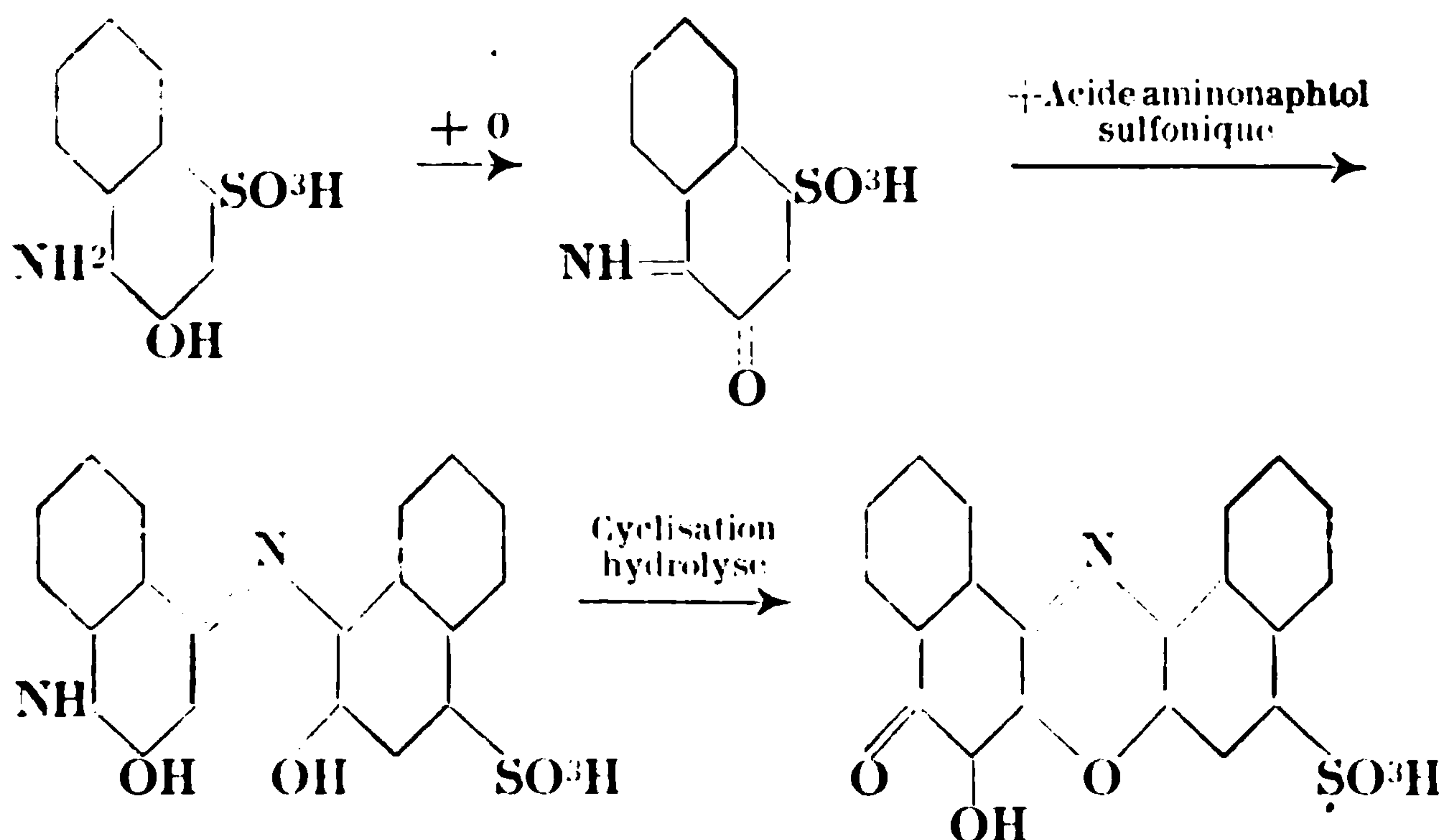


(XII)

(10) Voir également notre brevet français N° 630707, du 30 octobre 1926.

fait analogues à celles des autres dérivés 1.2.4 des naphtoquinones (oxy-naphtoquinones, anilido-β-naphtoquinones, amino-β-naphtoquinones, diarylimino-oxy-naphtoquinones, etc. (11).

Notre étude nous a ainsi permis d'isoler une nouvelle série de corps (12) et de démontrer ou confirmer la formation d'imino-quinones dans l'oxydation de l'aminonaphtol ou de son dérivé sulfoné. On comprend mieux ainsi la formation des colorants oxaziniques signalés dans le brevet Dahl (13) lors de l'oxydation de l'amino-naphtol-sulfo. Il se forme certainement d'abord une imine analogue aux produits que nous étudions; cette imine est ensuite cyclisée. Les réactions peuvent s'écrire :



Partie expérimentale.

Dérivé cuivrique de l'imino-1-oxy-2-phénylimino-4-naphtoquinone-1.4 à partir de l'amino-1-naphtol-2.

On agite au contact de l'air, pendant une journée, un mélange de 5 gr. d'aminonaphtol, 50 cc. d'aniline et 2 gr. d'oxyde de cuivre hydraté. On filtre et lave à l'alcool. il reste une masse brun jaune très propre qui est lavée au xylène bouillant et recristallisée dans uu mélange de pyridine et d'alcool. On obtient ainsi de belles aiguilles brun foncé mordoré; elles sont insolubles dans l'eau et solubles en orangé dans l'acide sulfurique concentré; l'hydrolyse de ce produit par un peu d'acide chlorhydrique concentré froid

(11) Voir notre mémoire, *Bulletin*, 1925, t. **37**, p. 894.

(12) Nous avons signalé les nouveaux corps dans notre brevet français 593916, du 21 janvier 1925 et notre note aux *C. R.*, 1926, t. **182**, p. 976. Depuis, Goldstein et Radovanovitch ont préparé l'imino-1-oxy-2-phénylimino-4-naphtoquinone par une autre méthode, mais, contrairement à ce que nous avons constaté, ils signalent ce produit comme très instable et ne supportant pas la recristallisation (*Helv. chim. Acta*, 1926, t. **9**, p. 785).

(13) D. R. P. 82097, *Friedl*, t. **4**, p. 501.

donne de l'ammoniaque et de l'anilido-β-naphtoquinone; comme nous le verrons plus loin cette réaction est caractéristique de l'imino-1-oxy-2-phénylimino-4-naphtoquinone.

Dans cette réaction, il se produit un autre corps en partie soluble dans le xylène de lavage. On peut l'extraire facilement du produit brut de la réaction, en éliminant le produit principal par hydrolyse avec un peu d'acide chlorhydrique concentré et dissolution dans la soude très étendue. On obtient ainsi un résidu sombre soluble en violet dans l'alcool chlorhydrique et en bleu dans l'acide sulfurique; il teint la laine eu bleu violet; cette teinture vire en orangé par lavage à l'eau. Toutes ces propriétés montrent que nous avons de la phényldinaphtoxazine que nous étudierons plus complètement dans un travail ultérieur. Elle est produite par la condensation de l'imine et de l'aminonaphtol (voir réaction *c*).

Imino-1-oxy-2-phénylimino-4-naphtoquinone-1.4 à partir de l'aminonaphtol (formule IV).

On agite au contact de l'air un mélange de 3 gr. d'aminonaphtol. 8 gr. de carbonate de soude et 3 cc. d'aniline dissous dans 400 cc. d'eau. Dès le début il se forme un produit jaunâtre qui après une douzaine d'heures d'agitation a pris une couleur plus foncée; il est essoré et repris par la soude étendue et froide; la solution liltrée est précipitée par le bicarbonate de soude. Le précipité est séché et recristallisé dans l'alcool. On obtient de belles lamelles orangé brillant fondant avec décomposition à 231–234° C, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, solubles en jaune dans les alcalis caustiques étendus et en orangé, dans les alcalis caustiques étendus et en orangé, dans l'acide sulfurique concentré; après fusion la solution sulfurique est bleu sale. La cristallisation peut être aussi effectuée dans la pyridine, la nitro-benzine ou dans l'alcool amylique; dans ce dernier cas les cristaux sont brun foncé.

Imino-1-oxy-2-phénylimino-4-naphtoquinone-1.4 à partir de l'acide amino-1-naphtol-2-sulfonique-4 et de l'aniline.

On dissout 12 gr. d'aniline dans 2 litres d'eau additionnée de $23^{gr},2$ de bicarbonate de sodium. Dans cette solution violemment agitée au contact de l'air, on introduit progressivement $28^{gr},8$ d'acide aminonaphtolsulfonique-1.2.4. Il se forme lentement un précipité cristallin jaune qui est essoré, lavé et filtré. On le recristallise dans la pyridine et on le lave à l'éther; ses caractères sont identiques à ceux des corps obtenus par la méthode précédente.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1000$; H^2O, $0^{gr},0455$; CO^2, $0^{gr},2845$. — Trouvé : C 0/0, 77.6; H 0/0, 5.04; N 0/0, (Kjeldahl) 10.95. — Calculé pour $C^{16}H^{12}N^2O$: C 0/0, 77.4; H 0/0, 4.84; N 0/0, 11.3.

Le mode de préparation et l'analyse montrent que la constitution répond bien à la formule IV.

L'imine précédente peut être aussi préparée par addition d'eau de Javel, de persulfate d'ammoniaque ou d'iode dans une solution

très faiblement alcaline d'acide aminonaphtol-sulfonique et d'aniline.

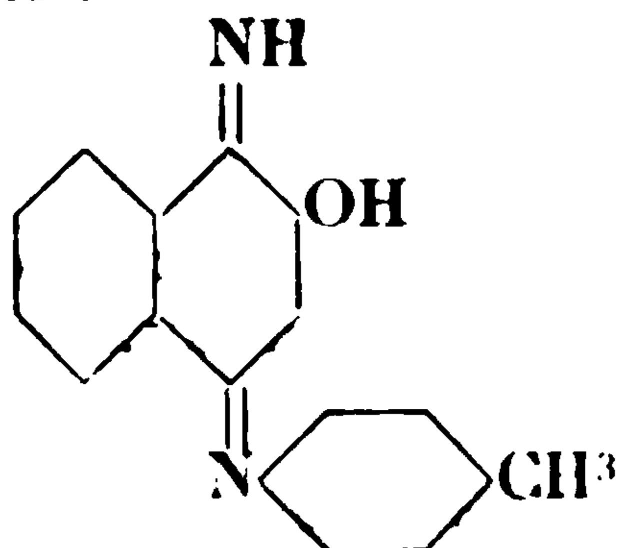
Le procédé de préparation de l'imine précédente par agitation au contact de l'air, d'une solution aqueuse d'acide aminonaphtolsulfonique et d'aniline, peut être utilisé pour préparer les imines homologues. On remplace simplement l'aniline par une autre amine aromatique en quantité équivalente. Ce procédé nous a permis d'obtenir les corps suivants :

Imino-1-oxy-2-paratolylimino-4-naphtoquinone-1.4.

Il est obtenu par l'action de la paratoluidine sur l'acide aminonaphtol sulfonique; le produit obtenu est très propre; recristallisé dans l'alcool il donne de grandes aiguilles orangées, solubles dans les alcalis très étendus et fondant avec décomposition à 213-214° C. Cette décomposition par fusion est visible par le changement de couleur de la solution sulfurique : celle-ci est rouge violacé avant la fusion et bleu violet après.

Analyse (14). — Subst., 0gr,0887; H^2O 0/0, 0gr,0478; CO^2 0/0, 0gr,2545. — Trouvé : C 0/0, 78.2; H 0/0, 6.0; N 0/0 (Kjeldahl), 10.8. — Calculé : C 0/0, 77.9; H 0/0, 5.3; N 0/0, 10.7.

Cette analyse et le mode de formation indiquent que le produit répond bien à la formule :

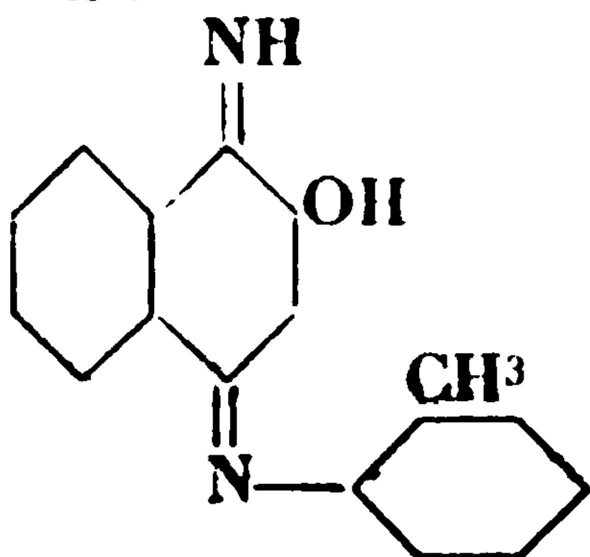


Imino-1-oxy-2-orthotolyliminonaphtoquinone-1.4.

Ce produit, obtenu à partir de l'orthotoluidine, est recristallisé dans le xylène et lavé à l'éther, il est alors constitué par des cristaux bruns qui fondent avec décomposition à 229-230°. Leur solution dans l'acide sulfurique concentré est jaune orangé.

Analyse. — Subst., 0gr,0935; H^2O, 0gr,0455; CO^2, 0gr,2665. — Trouvé : C 0/0, 77.7; H 0/0, 5.4; N 0/0 (Kjedahl), 10.1. — Calculé : C 0/0, 77.9; H 0/0, 5.3; N 0/0, 10.7.

La formule est donc bien :



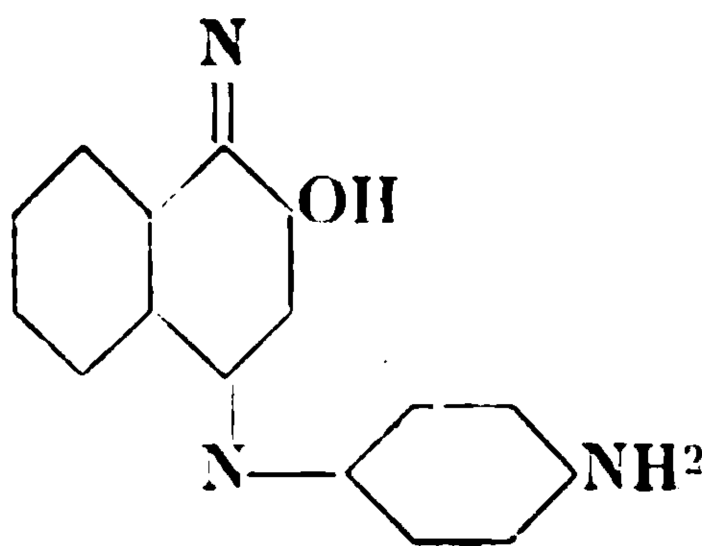
(14) La plus grande partie des analyses ont été effectuées selon la méthode décrite par Wahl et Sialey, *Bulletin*, 1928, t. 43, p. 1279.

Imino-1-oxy-2-paraminophénylène-imino-4-naphtoquinone-1.4.

Ce produit est obtenu à partir de la paraphénylène-diamine. Il est constitué par des cristaux brun rouge. On les recristallise dans l'alcool et on obtient de beaux cristaux brun orangé peu solubles dans l'alcool et solubles en jaune dans l'acide sulfurique, et en jaune orangé dans la soude très étendue. Ces cristaux ne sont pas fondus à 250°, mais sont décomposés; leur solution sulfurique est alors noir bleuâtre.

Analyse. — Subst., 0gr,0770; H^2O, 0gr,0381; CO^2, 0gr,2047. — Trouvé : C 0/0, 72.5; H 0/0, 5.5; N 0/0 (Kjeldahl), 16.2. — Calculé pour $C^{16}H^{13}N^3O$: C 0/0, 73.0; H 0/0, 4.9; N 0/0, 15.9.

Le mode de préparation et l'analyse démontrent la constitution de ce corps qui répond à la formule :



Nous avons préparé de la même façon les dérivés correspondant à l'orthoanisidine et à la parachloraniline.

Imino-1-oxy-2-phénylamino-4-naphtoquinone-1.4
à partir du nitrosonaphtol.

30 gr. de nitroso-β-naphtol sont dissous dans 300 cc. d'aniline et 30 cc. de benzène. On chauffe pour amener à l'ébullition que l'on maintient pendant une douzaine de minutes. On refroidit et laisse reposer; on obtient un précipité constitué par de belles lamelles jaunes; on les lave à l'éther et on les fait recristalliser dans le xylène.

Analyse. — Subst., 0gr,1265; CO^2, 0gr,3593; H^2O, 0gr,0567; C 0/0, 77.5; H 0/0, 4.9. — Subst., 0gr,1000; N, 9cc,9 à 21° et 766mm,6; N 0/0, 11.4. — Calculé pour $C^{16}H^{12}ON^2$: C 0/0, 77.4; H 0/0, 4.8; N 0/0, 11.3.

Le produit est bien l'imine IV identique à celle obtenue par les autres méthodes.

Dérivé cuivrique de l'imino-1-oxy-2-phénylamino-4-naphtoquinone-1.4
à partir du nitrosonaphtol.

On fait bouillir pendant une heure un mélange de 35 gr. de nitrosonaphtol, 19 gr. d'aniline, 8 gr. de cuivre divisé et 100 cc. d'alcool

méthylique. On filtre le lendemain et lave à l'alcool. On obtient ainsi un précipité pesant 42gr,5 sec et qui est en majorité du dérivé cuivrique de l'imine. On lave au xylène bouillant et on fait recristalliser dans un mélange de pyridine et d'alcool. Le produit obtenu a les mêmes caractères que le dérivé cuivrique de l'imine obtenu à partir de l'aminonaphtol.

Le xylène de lavage dissout un produit identique au colorant oxazinique obtenu à partir de l'aminonaphtol, de l'aniline et du $Cu(OH)^2$. Il résulte vraisemblablement que la condensation de l'imine avec l'aminonaphtol (15) produit par réduction du nitrosonaphtol. Cette réduction s'effectue par le Cu, car dans les préparations effectuées sans ce métal elle ne se produit pas.

Combinaison bisulfitique de l'imino-1-oxy-2-phénylimino-4-naphtoquinone.

On dissout 8 gr. d'imine dans de l'eau alcaline (obtenue avec 8 cc. NaOH 40° B) très étendue et refroidie à 0° par de la glace. On filtre et on ajoute du bisulfite de soude jusqu'à décoloration presque complète, la combinaison bisulfitique précipite, par l'acide acétique ou l'acide chlorhydrique, en belles aiguilles incolores après amorçage. L'amorce est obtenue en chauffant la solution acétique qui cristallise alors spontanément.

Le produit obtenu redonne l'imine par l'action des alcalis (CO^3Na^2 ou NaOH); chauffé avec un acide minéral il donne l'anilido-β-naphtoquinone. Il est réductible en amino-1-oxy-2-phénylamino-4-naphtaline par le zinc et l'acide acétique dilué.

La combinaison bisulfitique ne peut pas être complètement séchée sans rougir légèrement en perdant un peu de SO^2. Pour déterminer sa composition nous avons utilisé un produit humide bien lavé et récemment préparé, sur lequel nous avons effectué un dosage d'humidité; sur un autre échantillon du même produit nous avons libéré le SO^2 combiné que nous avons dosé par l'iode. Pour cela on traite un poids de produit humide correspondant à 1gr,905 de produit sec par un excès de carbonate de soude à chaud, on complète à 500 cc., on verse 20 cc. dans 10 cc. d'iode $n/10$ 9,996 additionné de HCl de façon à avoir un excès d'iode qui est titré par l'hyposulfite $n/10$ (5cc,38) après filtration et lavage pour éliminer l'oxyphényliminonaphtoquinone qui s'était formé.

S trouvé, 9,6; S calculé pour $C^{16}H^{12}N^5O,SO^3H^2$, 9,7

On a vérifié que le produit ne contient pas de sodium.

Dans les conditions indiquées plus haut pour l'imine on peut transformer l'oxy-2-phénylamine-4-naphtoquinone (anilido-β-naphtoquinone) en dérivé bisulfitique bien plus soluble que le précédent. La solution de ce produit régénère le produit initial par alcalinisation ou par traitement par un acide à chaud.

(15) Réaction *c*.

Amino-1-oxy-2-phénylamino-4-naphtalène (16).

On dissout 25 gr. d'imino-1-oxy-2-phénylimino-4-naphtoquinone dans de l'eau alcaline très étendue à 0° (contenant 16 cc. NaOH à 40° Bé). On ajoute la quantité d'hydrosulfite juste nécessaire pour décolorer la solution et on précipite immédiatement par l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi un chlorhydrate que l'on fait cristalliser par dissolution dans un mélange d'eau et d'alcool et reprécipitation par l'acide chlorhydrique; il se présente sour la forme de belles lamelles presque incolores.

Le même corps peut être obtenu par réduction en milieu alcoolique par l'hydrogène sulfuré ou en milieu alcoolique chlorhydrique par le chlorure stanneux (25 gr. imine dans 100 cc. alcool versés dans 50 gr. $SnCl^2 + 150$ cc. HCl concentré). Le chlorhydrate ainsi obtenu est recristallisé dans l'alcool et analysé.

Analyse. — Cl (suivant Carius), subst., 0gr,218; AgCl, 0gr,110; Cl 0/0, 12.52; N 0/0 (suivant Kjeldahl), subst., 0gr,505; H^2SO^4, 35 cc. *n*/10; N0/0: 9.7. — Théorie pour $C^{16}H^{15}N^2OCl$: Cl 0/0 12.49; N 0/0, 9.77.

(Laboratoire de recherches de la Société des Matières colorantes de Saint-Denis.)

N° 95. — Isomérie cis, trans et empêchement stérique (IX). Etude des propylcyclopentanols; par MM. G. VAVON et J. FLURER.

(15.5.1929.)

Le présent mémoire contient l'étude des α-propylcyclopentanols cis et trans et de leurs éthers, étude faite surtout au point de vue de la comparaison des vitesses de réaction dans les deux séries.

Les α-propylcyclopentanols ont été préparés en hydrogénant l'α-propylcyclopentanone : le cis par le noir de platine en milieu chlorhydrique, le trans par l'alcool éthylique et le sodium.

Quant à la propylcyclopentanone, nous l'avons obtenue en condensant la cyclopentanone avec l'aldéhyde propylique, déshydratant le cétol ainsi formé en propylidènecyclopentanone et hydrogénant celle-ci au noir de platine.

Nous donnerons successivement les préparations :

A) De l'α-propylcyclopentanone,

B) De l'α-propylcyclopentanol trans et de ses éthers,

'α-propylcyclopentanol cis et de ses éthers,

D) Les vitesses comparées dans l'éthérification des alcools et la saponification de leurs éthers.

A. *Propylcyclopentanone.*

Condensation de l'aldéhyde propylique avec la cyclopentanone. — Après avoir fait quelques essais de condensation en présence de

(16) Ce produit a été signalé dans la publication de Goldstein et Radovanovitch, *Helv. chim. Acta*, 1926, t. 9, p. 783. Notre préparation indiquée ci-dessus a été effectuée au mois d'août 1924.

méthylate de soude, puis de soude, nous nous sommes finalement arrêtés à ce dernier agent de condensation en employant la méthode que MM. Grignard et Dubien (1) ont donnée à propos de la préparation de la butylidène-acétone.

Avec une molécule de cyclopentanone (84 gr.), 100 cc. de soude 12 0/0, 40 gr. d'éther et une molécule d'aldéhyde propylique (58 gr.) que l'on introduit peu à peu, tout en agitant, on obtient 60-70 gr. de cétol, soit un rendement d'environ 40-45 0/0.

Le cétol est un liquide se déshydratant facilement. Nous l'avons obtenu distillant à 100-105° sous 8 à 9 mm.

α-Propylidènecyclopentanone. — Pour déshydrater le cétol nous avons employé le procédé à l'acide oxalique indiqué par Locquin (2) dans la préparation de l'oxyde de mésityle; on distille lentement sous un vide de 40-50 mm. le cétol auquel on a ajouté 2 0/0 d'acide oxalique. La cétone éthylique obtenue avec un rendement de 65 0/0 à partir du cétol est un liquide ayant les constantes suivantes :

Eb. sous 10 mm. = 80°.

$d_9^9 = 0{,}9559 \qquad n_D^9 = 1{,}4855.$

R. M. trouvée : 37,20. — Calculé pour $C^8H^{12}O$: 36,62

Semicarbazone. — La semicarbazone purifiée par cristallisation dans l'alcool aqueux se présente sous forme de petits cristaux blancs fondant à 224-225° (n. c.) au bain de mercure.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,1487; vol. d'azote, 30cc,5. T., 18° ; P. à 17°,5, 740mm,5.

N 0/0, trouvé : 22,89. — Calculé pour $C^9H^{15}ON^3$: 23,20.

α-Propylcyclopentanone. — L'hydrogénation de la propylidènecyclopentanone en solution dans l'éther se fait facilement par le noir de platine.

Ainsi 30 gr. de propylidènecyclopentanone additionnés de 20 cc. d'éther et en présence de 2 gr. de noir de platine ont fixé 6 litres d'hydrogène en 80 minutes. L'absorption s'arrête pratiquement après la fixation d'une molécule d'hydrogène.

L'α-propylcyclopentanone régénérée de sa semicarbazone est un liquide incolore, d'odeur agréable.

Eb. sous 8 mm. = 67°

$d_4^7 = 0{,}9111 \qquad n_D^7 = 1{,}4470$

R. M. trouvée : 36,95. — Calculé pour $C^8H^{14}O$: 37,01

Analyse. — Subst., 0gr,1062; CO^2, 0gr,2959; H^2O, 0gr,1072. — Trouvé ; C 0/0, 75,98; H 0/0, 11,21. — Calculé pour $C^8H^{14}O$: C 0/0, 76,19; H 0/0, 11,11.

Semicarbazone. — La semicarbazone après cristallisation dans

(1) GRIGNARD et DUBIEN, *Ann. Chim.* (10), 1924, t. 2, p. 282.
(2) LOCQUIN, *Ann. Chim.* (9), 1923, t. 19, p. 41.

l'alcool fond à 212-213° (n. c.) au bain de mercure en se décomposant.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,1515; vol. d'azote, 32 cc. T., 18°; P. à 17°,5. 732 mm.
N 0/0 trouvé : 23,29. — Calculé pour $C^9H^{17}ON^3$: 22,91.

Par hydrogénation de la semicarbazone en présence d'acide chlorhydrique aqueux on obtient le chlorhydrate de l'α-propylcyclopentylsemicarbazide. Le chlorhydrate décomposé par la soude donne la semicarbazide qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. Fines aiguilles fondant à 151-152° (n. c.).

L'α-propylcyclopentanone donne une oxime huileuse.

Eb. sous 9 mm. = 109-111°.

L'hydroxylamine obtenue par hydrogénation de cette oxime est elle-même liquide.

Son *oxalate acide* purifié par cristallisation dans l'alcool fond à 149-150° (n. c.).

Poids moléculaire. — Subst., 0gr,2761; soude n/20, 47cc,8, d'où P. M. trouvé : 231. — Calculé pour $C^{10}H^{19}O^5N$: 233.

B. *α-Propylcyclopentanol trans et dérivés.*

L'hydrogénation de l'α-propylcyclopentanone par le sodium et l'alcool éthylique à l'ébullition (10 p. de cétone, 50 p. d'alcool, 6 p. de sodium) donne avec un rendement de 70 0/0 un alcool brut distillant vers 80° sous 10 mm.

Phtalate acide trans. — Pour purifier cet alcool nous avons fait son phtalate acide par action de l'anhydride phtalique sur le dérivé sodé. Après plusieurs cristallisations dans l'acide acétique aqueux et l'alcool aqueux, le phtalate acide trans fond à 68°, point de fusion qui ne varie plus par de nouvelles cristallisations.

40 gr. d'alcool ont donné 65 gr. de phtalate brut et 35 gr. de phtalate fondant à 68°.

Pour des raisons qui seront exposées plus loin nous considérons ce phtalate comme l'isomère trans.

Poids moléculaire. — Subst., 0gr,2098 soude n/20, 15cc,15, d'où P.M. trouvé : 272. — Calculé pour $C^{16}H^{20}O^4$: 276.

α-Propylcyclopentanol trans. — La saponification du phtalate conduit à l'alcool trans, qui est un liquide incolore, légèrement huileux, d'odeur agréable.

Eb. sous 10 mm. = 78°-79°
$d_0^{8} = 0,9018$ $n_D^{8} = 1,4565$
R. M. trouvée : 38,62. — Calculé pour $C^8H^{16}O$: 38,34

Analyse. — Subst., 0gr,1260; CO^2, 0gr,3467: H^2O, 0gr,1430. — Trouvé : C 0/0, 75,04; H 0/0, 12,60. — Calculé pour $C^8H^{16}O$: C 0/0, 75; H 0/0, 12,50.

Succinate acide trans. — Nous l'avons préparé en faisant agir l'anhydride succinique sur l'alcool pur. C'est un corps visqueux.

$$d_{16}^{16} = 1,0686 \qquad n_D^{16} = 1,4605$$

Poids moléculaire. — Subst., 0gr,1178; soude n/20, 10cc,1, d'où P. M. trouvé : 233. — Calculé pour $C^{12}H^{20}O^4$: 228.

Dinitrobenzoate-1.3.5 trans. — Nous l'avons préparé par action du chlorure de dinitrobenzoyle-1.3.5 sur l'alcool brut en solution dans le benzène en présence de pyridine. On le purifie par cristallisation dans l'éther de pétrole puis dans l'alcool. Ce sont des paillettes blanches, nacrées fondant à 30-31°.

Phényluréthane. — Nous l'avons obtenue en chauffant des quantités équimoléculaires d'alcool et d'isocyanate de phényle. Après deux cristallisations dans l'alcool aqueux elle fond à 61-62°.

C. *α-Propylcyclopentanol cis et dérivés.*

Pour préparer l'α-propylcyclopentanol cis nous avons effectué l'hydrogénation par le noir de platine en présence d'acide acétique contenant de l'acide chlorhydrique (3). Le mélange d'alcool ainsi obtenu est transformé en dinitrobenzoate-1.3.5. Après purification de celui-ci et saponification on obtient l'α-propylcyclopentanol cis ayant les constantes physiques suivantes :

Eb. sous 12 mm. = 79°-80°

$$d_0^0 = 0,9165 \qquad n_D^0 = 1,4600$$

R. M. trouvée : 38,25. — Calculé pour $C^8H^{16}O$: 38,34

Analyse. — Subst., 0gr,1045; CO^2, 0gr,2859; H^2O, 0gr,1219. — Trouvé : C 0/0. 74,62; H 0/0, 13,05. — Calculé pour $C^8H^{16}O$: C 0/0, 75; H 0/0, 12,50.

Dinitrobenzoate-1.3.5. — Nous l'avons préparé comme son isomère trans, par l'action du chlorure de dinitrobenzoyle sur l'alcool dans le benzène anhydre en présence de pyridine. Le produit brut qui fondait de 44 à 49°, fut amené après huit cristallisations dans l'alcool à fondre à 70-71°, point de fusion qui ne varie plus par de nouvelles cristallisations faites dans l'alcool ou dans l'éther

Phtalate acide. — Nous l'avons préparé par l'action de l'anhydride phtalique sur l'alcool régénéré de son dinitrobenzoate. Il se présente sous forme de longues aiguilles blanches fondant à 95-96°.

(3) Si l'on fait l'hydrogénation en l'absence d'acide chlorhydrique, le mélange est beaucoup moins riche en isomère cis. Dans certains essais effectués sans acide chlorhydrique nous avons même pu, après de nombreuses cristallisations du phtalate ou du dinitrobenzoate obtenir l'éther trans. Ce résultat est en accord avec les travaux de Skita qui ont montré que HCl favorise la formation du dérivé cis dans les hydrogénations catalytiques. L'un de nous en collaboration avec M. Apchié a d'ailleurs mis en évidence une telle influence dans l'hydrogénation de l'α-isopropylcyclopentanone.

Poids moléculaire. — Subst.. 0gr,2022; soude n/20, 14cc,8, d'où P.M. trouvé : 273. — Calculé pour $C^{16}H^{20}O^{4}$: 276.

Le phtalate acide cis est moins soluble dans les différents solvants organiques que son isomère trans, comme le montre le tableau suivant :

	Cis	Trans
Alcool 96 0/0	117	435
Alcool 70 0/0	60	335
Ether	87	255
Benzène	50	125
Oxyde de butyle	13	50

Poids en grammes pour 100 grammes de solvant, à 15°.

Succinate acide. — Nous l'avons préparé par l'action directe de l'anhydride succinique sur l'alcool pur. Cristaux blancs fondant à 27-28°.

Poids moléculaire. — Subst., 0gr,2312; soude n/20, 20cc,75, d'où P.M. trouvé : 223. — Calculé pour $C^{12}H^{20}O^{4}$: 228.

Phénykuréthane. — Préparée comme son isomère trans, elle fond à 83-84°.

Transposition de l'α-propylcyclopentanol cis en trans. — L'α-propylcyclopentanol cis régénéré de son dinitrobenzoate, traité par le sodium (10 gr. de Na par molécule d'alcool) et maintenu pendant 12 heures à 180-190° en atmosphère d'azote, se transforme en α-propylcyclopentanol trans. En effet le dinitrobenzoate fait à partir de cet alcool fond après 2 cristallisations à 30-31° et sa phényluréthane à 60-61°, qui sont les constantes des dérivés trans.

D. *Vitesses d'éthérification.*

Nous avons comparé les vitesses d'éthérification de ces deux alcools par l'acide acétique en employant 2 molécules d'acide pour une d'alcool.

Nous avons fait ces mesures à 100° sans catalyseur et à 39° et 0° avec de l'acide acétique contenant 2 0/0 de son poids d'acide sulfurique. Les expériences conduites comme pour les α-isopropylcyclopentanols ont donné les résultats consignés dans les tableaux suivants (I, II, III).

I. Acide acétique seul à 100°

Temps en heures	Alcool cis			Alcool trans		
	Poids de l'ampoule	cc. de soude $n/10$	0/0 éthérifié	Poids de l'ampoule	cc. de soude $n/10$	0/0 éthérifié
1er Essai						
0.......	0,4394	35,10	0	0,4076	32,90	0
3.......	0,3138	21,90	25	0,2755	21,20	9,5
6.......	0,9115	33,60	35	0,3967	28,30	23
9.......	0,1990	12,85	38	0,5122	34,50	33
22.......	0,4484	26,10	54	0,2220	13,3	51
2e Essai						
0.......	0,4524	35,6	0	0,3264	26,10	0
2.......	0,2264	16,9	10	0,3315	25,10	10,7
5.......	0,4404	29,5	30	0,4090	29,20	21
8.......	0,4416	28,0	39	0,3648	25,10	28
21.......	0,4667	27,8	49	0,7060	42,10	51
31.......	0,3950	22,4	56	»	»	»

II. Acide acétique avec catalyseur à 39°.

Temps en heures	Alcool cis			Alcool trans		
	Poids de l'ampoule	cc. de soude $n/10$	0/0 éthérifié	Poids de l'ampoule	cc. de soude $n/10$	0/0 éthérifié
0........	0,4514	35,90	0	0,5330	42,45	0
1........	0,3500	26,70	8,5	0,3726	27,80	13
2........	0,3028	21,95	18	0,3158	22,15	24
3........	0,3512	24,65	24	0,3561	23,70	33
5........	0,5048	33,30	35	0,3975	24,95	43
8........	0,4680	29,00	45	0,4202	24,70	53

L'examen de ces tableaux montre que l'éthérification se fait plus lentement pour l'alcool trans que pour l'alcool cis quand on opère à 100° et sans catalyseur, tandis que l'ordre se trouve inversé quand on opère à basse température en présence de catalyseur.

Il y a lieu de s'arrêter un instant sur ces résultats contradictoires.

III. Acide acétique avec catalyseur à 0°.

Temps en heures	Alcool cis			Alcool trans		
	Poids de l'ampoule	cc. de soude n/10	0/0 éthérifié	Poids de l'ampoule	cc. de soude n/10	0/0 éthérifié
0......	0,5512	43,20	0	0,3644	28,50	0
39......	0,3208	23,60	12,5	0,5214	36,35	22
72......	0,2095	14,90	19	0,5147	34,20	31
98......	0,5858	40,80	23	0,3382	21,80	36
160......	0,3094	20,2	34	0,5430	32,70	47
264......	0,4346	26,5	45	»	»	»

Dans ses travaux sur l'empêchement stérique, V. Meyer a éthérifié les acides par l'alcool en présence d'acide chlorhydrique comme catalyseur et montré que le facteur stérique joue un rôle prépondérant. Des travaux de Michael sur l'éthérification *faite sans catalyseur* il résulte au contraire que le facteur stérique ne joue qu'un rôle secondaire (*). Si l'on veut déduire la constitution des alcools cycliques des mesures de vitesse de réaction en faisant appel à la notion d'empêchement stérique, il convient de s'adresser aux réactions pour lesquelles le facteur stérique s'est montré *par ailleurs* comme jouant un rôle prépondérant, c'est-à-dire qu'ici les résultats obtenus en présence d'uu catalyseur doivent être consi dérés comme les plus importants.

Ces résultats sont d'ailleurs en accord avec ceux que donne la saponification des phtalates acides et succinates acides, comme on le verra par la suite.

Nous considérons donc comme alcool trans, l'alcool obtenu par le sodium et comme alcool cis l'alcool que l'on obtient par le platine en présence d'acide chlorhydrique, comme nous l'avons fait dans les séries des propyl- isopropyl-cyclohexylcyclohexanols et α-isopropylcyclopentanols, séries pour lesquelles les résultats de l'éthérification, avec ou sans catalyseur étaient de même sens.

Ajoutons enfin que l'alcool obtenu par le sodium a une densité plus petite, un indice plus petit, une réfraction moléculaire plus grande que l'alcool obtenu par le platine c'est-à-dire que nos conclusions sont en accord avec la règle de v. Auwers.

Vitesses de saponification des phtalates acides et succinates acides.

Les comparaisons ont été faites suivant le mode opératoire décrit à propos des α-isopropylcyclopentanols. Voici à titre d'exemple les

(*) D'ailleurs dans nos recherches sur les cyclohexanols substitués, l'éthérification directe a donné des différences moindres entre les isomères cis et trans que l'éthérification effectuée en présence de catalyseur.

résultats obtenus dans l'eau à la température de 39° et à la concentration $n/10$, les prélèvements étant de 5 cc.

Phtalate acide *cis*.

Temps en heures	Acide $n/20$ cc.	Saponifié 0/0	K
0................	9,55	0	»
3................	8,80	8	0,30
5................	8,35	12,5	0,30
7................	7,90	17,5	0,31
24................	5,80	39	0,28
33................	5,10	47	0,28
57................	3,75	61	0,28
		Moyenne....	0,29

Phtalate acide *trans*.

Temps en heures	Acide $n/20$ cc.	Saponifié 0/0	K
0................	9	0	»
3................	6,8	25	1,20
5................	5,8	36	1,23
7................	5	15	1,27
10................	4,15	54	1,30
		Moyenne....	1,25

Rapport des constantes : 4,3.

Voici les constantes obtenues dans d'autres séries de mesures des phtalates acides.

Solvant	Température	Concentration	Cis	K_{trans}	Rapport des constantes
Eau..............	0°	$n/10$	0,0087	0,048	5,5
Alcool à 75 0/0...	39	$n/10$	0,32	0,65	2
Eau..............	39	$n/10$	0,29	1,25	4,3
Alcool à 75 0/0...	68	$n/10$	4,7	12	2,5

Voici les constantes obtenues dans les séries de mesures des succinates.

Solvant	Température	Concentration	Cis	K_{trans}	Rapport des constantes
Alcool à 75 0/0 ...	0°	*n*/10	0,1	0,24	2,4
Alcool à 75 0/0 ...	39	*n*/20	2,2	6	2,7

Le tableau suivant rapproche quelques-uns des résultats précédents de ceux qui ont été obtenus avec les α-isopropylcyclopentanols.

Phtalates (dans l'eau T = 39)	Propylcyclopentanols....	K_{trans}. 1,25 K_{cis}... 0,29	R = 1,3
	Isopropylcyclopentanols.	K_{trans}. 0,67 K_{cis}... 0,052	R = 13
Succinates (dans l'alcool T = 39)	Propylcyclopentanols ...	K_{trans}.. 6 K_{cis} ... 2,2	R = 2,7
	Isopropylcyclopentanols.	K_{trans}.. 5,5 K_{cis} ... 0,57	R = 10

L'empêchement stérique apporté à la saponification est nettement plus petit pour le radical propyle que pour le radical isopropyle.

En résumé :

1° La condensation de la cyclopentanone et du propanol, en présence de soude, conduit au cétol qui, après déshydratation, donne l'α-propylidène-cyclopentanone ;

2° L'hydrogénation au noir de platine de la propylidène-cyclopentanone, en solution éthérée, conduit à la cétone saturée correspondante ;

3° L'hydrogénation au noir de platine de la propylcyclopentanone en solution acétochlorhydrique, donne un mélange d'alcools riche en isomère cis ;

4° L'hydrogénation de cette même cétone par le sodium et l'alcool donne un mélange riche en isomère trans ;

5° Le dérivé sodé de l'alcool cis chauffé à 180° s'isomérise en dérivé trans ;

6° L'alcool cis s'éthérifie plus vite que le trans, en l'absence de catalyseur, et plus lentement en présence d'acide sulfurique ;

7° Les phtalate et succinate acides cis se saponifient plus lentement que leurs isomères trans (le rapport des constantes de vitesse variant suivant les cas, de 2 à 5,5 pour les phtalates, de 2,4 à 2,7 pour les succinates) ;

8° Les éthers des α-propylcyclopentanols ont des constantes de vitesse plus grandes et des rapports $\frac{K_{trans}}{K_{cis}}$ plus petits que les éthers correspondants des α-isopropylcyclopentanols.

(Laboratoire de Chimie organique
de la Faculté des Sciences de Nancy.)

N° 96. — Isomérie cis-trans et empêchement stérique (X). α.α'-Dipropylcyclopentanone et α.α'-dipropylcyclopentanols; par MM. G. VAVON et J. FLURER.

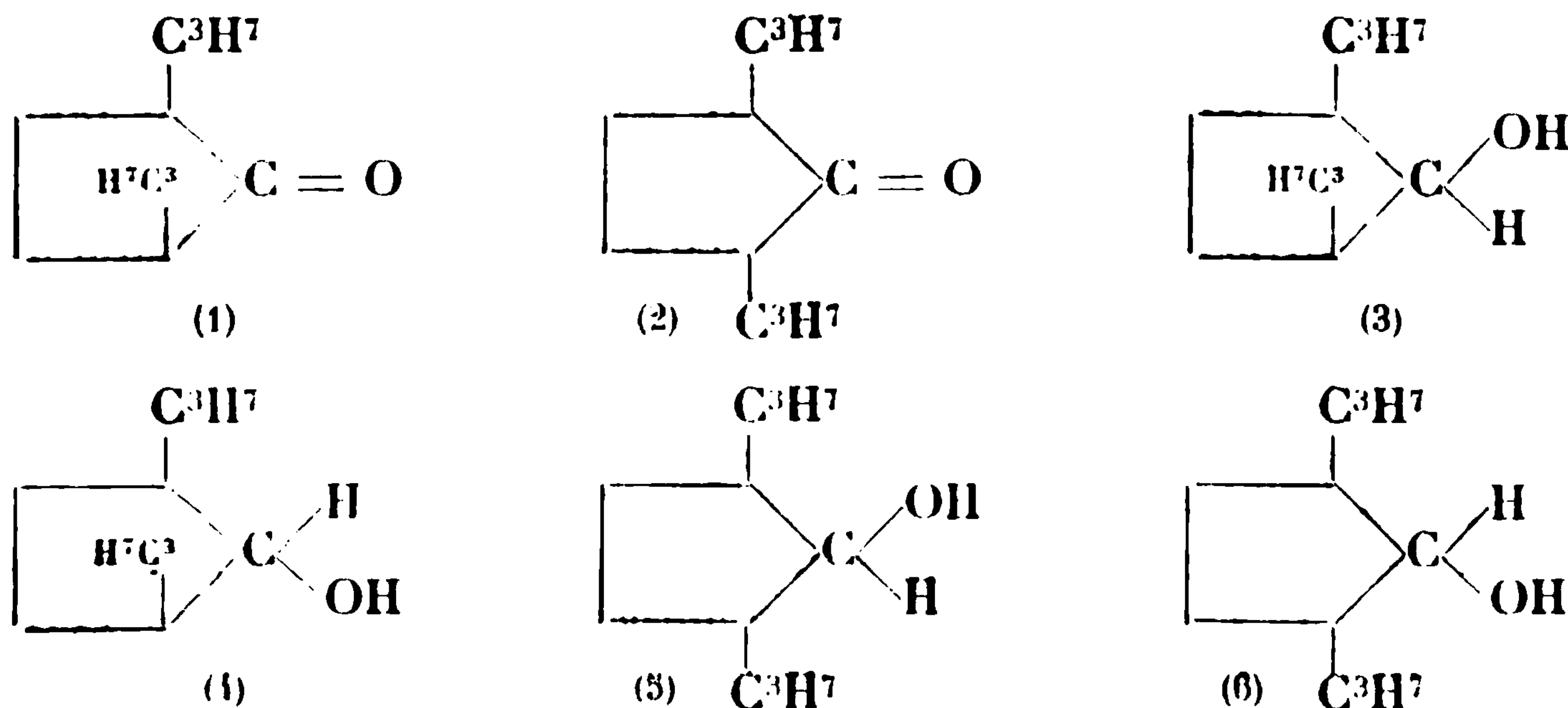
(15.5.1929.)

Le présent mémoire contient les premiers résultats d'une étude, momentanément interrompue, des α.α'-dipropylcyclopentanone et pentanols.

Théoriquement il peut exister 2 α.α'-dipropylcyclopentanones; la cétone *cis* (1) pour laquelle les 2 propyles sont du même côté du plan du pentagone, la cétone *trans* (2) pour laquelle ils sont situés de part et d'autre de ce même plan.

A la cétone *cis* correspondent 2 alcools, l'oxhydryle pouvant être du même côté que les 2 propyles ou du côté opposé; ce sont l'α.α'-dipropyl-*cis-cis*-cyclopentanol *cis* (3) et l'α.α'-dipropyl-*cis-cis*-cyclopentanol *trans* (4).

A la cétone *trans* correspond un seul alcool, OH étant forcément en *cis* par rapport à l'un des propyles, en *trans* par rapport à l'autre. Mais ce dernier alcool est dédoublable en ses inverses optiques (5) et (6), tandis que les 2 précédents sont indédoublables par nature comme ayant un plan de symétrie :



La dipropyiidène-cyclopentanone a été obtenue, comme produit secondaire dans la condensation du propanai et de la cyclopentanone.

Ce corps hydrogéné par le platine en milieu éthéré, fixe 4 H et conduit à la cétone saturée qui a la structure (1). En effet, cette cétone donne 2 alcools différents suivant qu'on hydrogène par le platine en milieu acétique ou par l'alcool et le sodium.

L'alcool obtenu par le platine se transpose quand on chauffe son dérivé sodé à 180° en donnant l'alcool obtenu dans la réduction au sodium. D'autre part le phtalate du premier alcool se saponifie 8 fois plus lentement que le phtalate du second.

Pour ces raisons nous considérons l'alcool obtenu par le noir de

platine comme l'α.α'-dipropyl-*cis-cis*-cyclopentanol-*cis* (3) et l'autre comme l'α.α'-dipropyl-*cis-cis*-cyclopentanol *trans* (4).

Nous nous proposons d'ailleurs de vérifier que l'oxydation de ces deux alcools donne bien la cétone point de départ.

α.α'-Dipropylcyclopentanone cis. — Le produit de condensation de la cyclopentanone et du propanol (voir mémoire précédent), soumis à la distillation fractionnée, donne, après élimination du monocétol, une fraction distillant à 135-150° sous vide. Celle-ci, déshydratée par l'acide oxalique, donne, après des distillations répétées un liquide passant à 122-125° sous 12 mm.

Ce liquide est constitué par la dipropylidène-cyclopentanone. Par hydrogénation au noir de platine en solution dans l'éther, il fixe 4 H en donnant la dipropylcyclopentanone.

Régénérée de sa semicarbazone la dipropylcyclopentanone *cis* est un liquide à odeur agréable dont les constantes sont :

$$Eb_8 = 96\text{-}97° \qquad d_0^{12} = 0{,}892 \qquad n_D^{12} = 1{,}4495$$

$$R_m \text{ Trouvée, } 50{,}58 \qquad \text{Calculé, } 50{,}82$$

Analyse. — Subst., 0gr,1304; CO^2, 0gr,3730; H^2O, 0gr,1448. — Trouvé : C 0/0, 78,01 ; H 0/0, 12,42. — Calculé pour $C^{11}H^{20}O$: C 0/0, 78,49; H 0/0, 11,99.

Semicarbazone. — La semicarbazone après cristallisation dans l'alcool à 70 0/0 fond à 158-159° (n. c.) et se présente sous forme de petits cristaux blancs.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,1653; Vol. d'azote, 27cc,5; T., 17°; P. à 16°5 : 735mm,5. — Trouvé : N 0/0, 18,53. — Calculé pour $C^{12}H^{23}ON^3$: 18,66.

Semicarbazide. — Elle a été préparée comme la semicarbazide de l'α-monopropylcyclopentanone, et se présente après 2 cristallisations dans l'alcool à 60 0/0 sous forme de petits cristaux très légèment jaunâtres, fondant à 78-80°.

L'oxime de l'α.α'-dipropyl-*cis*-cyclopentanone est huileuse et distille à 139-142° sous 10 mm.

Vitesses d'oximation. — Des mesures de vitesses d'oximation faites sur l'α.α'-dipropyl-*cis*-cyclopentanone montrent que cette cétone réagit sur l'hydroxylamine environ 44 fois plus lentement que l'α-monopropylcyclopentanone qui elle-même réagit 10 fois plus lentement que la cyclopentanone.

Ces mesures, qui montrent combien la formation de ces cétoximes est sensible au facteur stérique, seront exposées en détail dans un autre mémoire.

I. *α.α'-Dipropyl-cis-cis-cyclopentanol-trans et dérivés.*

L'hydrogénation de l'α.α'-dipropyl-*cis*-cyclopentanone par le sodium et l'alcool éthylique à l'ébullition donne avec un rendement de 70 0/0 un mélange d'α.α'-dipropyl-*cis-cis*-cyclopentanols riche en iromère *trans*.

Cet alcool a été purifié en passant par le dinitro-benzoate, le

phtalate acide *trans* étant beaucoup trop soluble dans tous les solvants organiques.

L'α.α'-dipropyl-*cis-cis*-cyclopentanol-*trans* est un liquide incolore, d'odeur agréable.

Eb. sous 11 mm. = 108-109°.
d_{11}^{11} = 0,8930 n_D^{11} = 1,4578

Phtalate acide. — Il a été préparé par action directe de l'anhydride phtalique sur l'alcool régénéré de son dinitrobenzoate. — Après deux cristallisations dans l'éther de pétrole, il se présente sous forme de petits cristaux blancs, fondant à 58°,5-59°,5.

Poids moléculaire. — Subst., 0gr,3121 ; soude n/20, 19cc,9, d'où P. M. trouvé : 314. — Calculé pour $C^{19}H^{26}O^4$: 318.

Dinitrobenzoate-1.3.5. — Il a été préparé comme le dinitrobenzoate de l'α-monopropylcyclopentanol *trans* et purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole. Ce sont des paillettes nacrées blanches, fondant à 45-46°.

Phénsyluréthane. — Comme elle est très soluble dans tous les solvants organiques courants on la fait cristalliser dans l'alcool à 80 0/0. Elle fond à 46-47°.

II. *α.α'-Dipropyl-cis-cis-cyclopentanol-cis et dérivés.*

L'hydrogénation de l'α.α'-dipropyl-*cis*-cyclopentanone par le noir de platine en milieu acétique — sans acide chlorhydrique — fournit un mélange d'α.α'-dipropyl-*cis-cis*-cyclopentanols qu'on transforme en phtalate acide. Par purification et saponification de cet éther on obtient l'α.α-dipropyl-*cis-cis*-cyclopentanol-*cis* dont les constantes physiques sont les suivantes :

P. F. = 33°-33°,5
Eb. sous 8 mm. = 106°

Phtalate acide. — Il a été préparé comme d'habitude et fond après une première cristallisation dans l'éther de pétrole à 50-68°. Par une saponification fractionnée (20 0/0), suivie de 5 cristallisations dans le benzène additionné d'un peu d'éther de pétrole le point de fusion est amené à 117°-119°.

Poids moléculaire. — Subst., 0gr,3160; soude n/20 : 20cc,20, d'où P. M. trouvé : 313. — Calculé pour $C^{19}H^{26}O^4$: 318.

Dinitrobenzoate-1.3.5. — Il a été préparé à partir de l'alcool pur et fond après cristallisation dans l'éther de pétrole à 40°,5-41°,5.

Phénsyluréthane. — Ce sont de fines aiguilles blanches fondant à 118-119°.

Transposition de l'α.α'-dipropyl-cis-cis-cyclopentanol-cis. — Nous avons réussi la transposition de l'α.α'dipropyl-*cis-cis*-cyclopentanol *cis* en opérant comme pour l'α-monopropylcyclopentanol-*cis*. En

effet le dinitrobenzoate préparé à partir de l'alcool de transposition fond après deux cristallisations dans l'éther de pétrole à 45-46°, qui est le point de fusion du dinitrobenzoate de l'alcool *trans*. L'épreuve du point de fusion du mélange démontre l'identité de ces deux dinitrobenzoates.

III. *Vitesses de saponification des phtalates acides.*

Les mesures ont été faites dans les mêmes conditions que pour les éthers des *n*-propylcyclopentanols. Voici à titre d'exemple les résultats obtenus dans l'alcool à 75 0/0 à 68° en solution *n*/10, les prélèvements étant de 5 cc.

Phtalate acide *cis*.

Temps en heures	Acide *n*/20 cc.	Saponifié 0/0	K
0	8.90	0	—
5	8.10	9	0.22
10	7.55	15	0.20
23	5.90	34	(0.25)
34	5.45	39	0.21
48	4.50	50	0.23
		Moyenne....	0.22

Phtalate acide *trans*.

Temps en heures	Acide *n*/20 cc.	Saponifié 0/0	K
0	8.55	0	—
2	6.70	22	1.61
3	6.00	30	1.65
5	5.05	41	1.62
7	4.40	49	1.58
		Moyenne....	1.61

Rapport des constantes de vitesses : 7,4.

Voici les constantes obtenues en opérant dans l'alcool à 75 0/0 à 39° en solution *n*/10 :

K *cis* : 0.015

K *trans* : 0.12

Rapport des constantes de vitesses : 8.

Il est intéressant de rapprocher ces résultats de ceux qui ont été obtenus dans la saponification des phtalates des monopropylcyclopentanols.

Le dipropyl-*cis-cis*-cyclopentanol-*cis* et dipropyl-*cis-cis*-cyclopentanol-*trans* peuvent être considérés comme dérivant respectivement du monopropylcyclopentanol *cis* et du monopropylcyclopentanol *trans* par introduction d'un nouveau radical propyle eu *cis* (par rapport à OH) dans le premier cas, en *trans* dans le second cas. D'après la théorie de l'empêchement stérique, la substitution en *cis* doit apporter la plus grande diminution de vitesse.

C'est ce que vérifie l'expérience. Ainsi, à 39°, la constante de vitesse devient 20 fois plus petite par la substitution en *cis* ($K = 0{,}32$ et $K = 0{,}015$) et 5 fois plus petite par la substitution en *trans* ($K = 0{,}65$ et $K = 0{,}12$).

En résumé :

1° L'hydrogénation par le noir de platine de l'α.α'-dipropylidène-cyclopentanone, en milieu éthéré, donne la dipropylcyclopentanone *cis*.

2° L'hydrogénation par le platine de cette cétone en milieu acétique donne un mélange riche en α.α'-dipropyl-*cis-cis*-cyclopentanol-*cis*. Son hydrogénation par l'alcool et le sodium conduit à un mélange riche en dipropyl-*cis-cis*-cyclopentanol-*trans*.

3° Sous l'action de la chaleur le dérivé sodé de l'alcool *cis* se transpose en dérivé *trans*.

4° Le phtalate acide *cis* se saponifie 8 fois plus lentement que le phtalate *trans* dans l'alcool à 75 0/0 et à 39°.

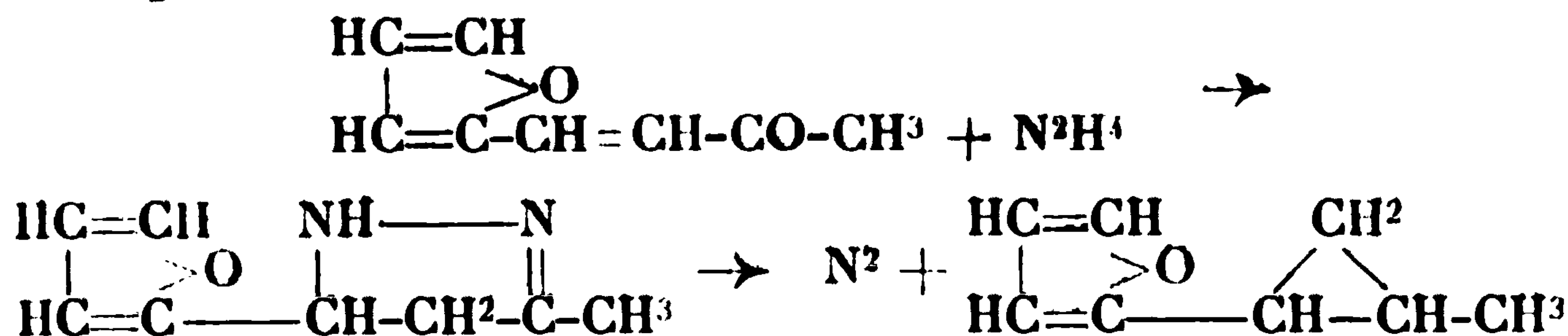
(Laboratoire de Chimie organique
de la Faculté des Sciences de Nancy).

N° 97. — Sur la transformation de la furfuralacétone en 1-méthyl-2-furyl-cyclopropane, par N. KISHNER.

(3.6.1929.).

La transformation de la furfuralacétone en 1-méthyl-2-furyl-cyclopropane présente une pleine analogie avec celle de la benzalacétone en 1-méthyl-2-phényl-cyclopropane (1).

Ce procédé est basé sur la transformation préliminaire de la furfuralacétone en 3-méthyl-5-furyl-pyrazoline par l'action de l'hydrazine et sur la décomposition de la base à chaud avec la potasse caustique :



(1) N. Kishner, *Journ. Soc. Chim. Russe*, 1912, t. 44, 861.

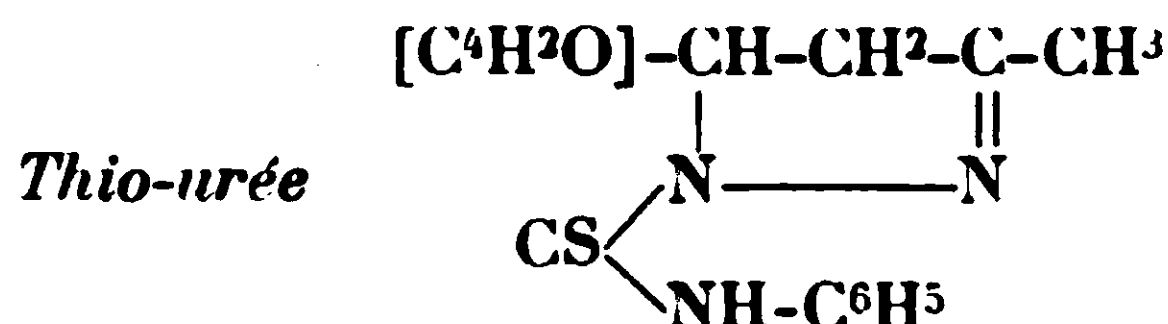
La furfuralacétone fut préparée d'après la méthode de Claisen (2) par la condensation du furfurol avec l'acétone au moyen de NaOH; les constantes physiques étaient : $Eb_{10} = 105\text{–}106°$; le point de solidification 37°.

3-Méthyl-5-furyl-pyrazoline.

On ajoute la solution de 25 gr. de furfuralacétone dans 50 cc. d'alcool à 15 cc. d'hydrate d'hydrazine à 90 0/0; la réaction se fait avec dégagement de chaleur; l'alcool avec l'excès d'hydrazine fut distillé sous pression réduite.

La 3-méthyl-5-furyl-pyrazoline distille à 127–128° sons 22 mm. saos décomposition; c'est un liquide visqueux, presque incolore, facilement soluble dans l'eau et s'oxydant rapidement à l'air; $d_{0}^{20} =$ 1,1507.

Thio-urée



On ajoute à la solution de 2 cc. de méthyl-furyl-pyrazoline dans 6 cc. d'alcool, 2 cc. de thiocarbanile; la réaction se fait avec dégagement de chaleur; après le refroidissement la solution cristallise en aiguilles incolores; le produit recristallisé dans l'alcool se présente sous la forme d'aiguilles incolores, fusibles à 135°.

Dosage de N. — Subst., 0gr,1581; 21cc,2 N à 19°, sous 752 mm. — Trouvé : N 0/0, 15,18. — Calculé pour $C^{15}H^{15}N^3SO$: N 0/0, 14,73.

Les cristaux sous forme d'aiguilles représentent une modification *instable*; si on laisse la solution cristallisée à la température ordinaire, les cristaux prennent peu à peu la forme polyédrique; la transformation complète se fait en 5-6 jours. Le point de fusion reste le même : 135°.

Dosage de N. — Subst., 0gr,1570; 21 cc., N à 22° sous 754 mm. — Trouvé : N 0/0, 14,88. — Calculé pour $C^{15}H^{15}N^3SO$: N 0/0, 14,73.

Si on dissout ces cristaux polyédriques dans l'alcool bouillant, ils cristallisent de nouveau dans la forme instable d'aiguilles.

1-Méthyl-2-furyl-cyclopropane.

On introduit dans un ballon, muni d'un réfrigérant descendant, 1 gr. de KOH fondue et 0gr,5 de kaolin platinisé; puis on y verse par un entonnoir la méthyl-furyl-pyrazoline par petites portions (5-6 cc. à la fois); la masse de réaction étant légèrement chauffée, la décomposition commence avec dégagement d'azote et, une fois commencée, elle se fait sans chauffage avec une vitesse croissante jusqu'à la fin. On répète le procédé, en ajoutant de nouvelles petites portions de pyrazoline; si l'on décompose la pyrazoline par de trop

(2) *D. Ch. G.*, 1880, t. 13, p. 2342.

grandes portions, la réaction s'effectue avec une violence rappelan une explosion. Le produit obtenu, lavé à l'eau et séché par $CaCl^2$, fut distillé sur le sodium métallique.

18 gr. de méthyl-furyl-pyrazoline ont fourni 11 gr. de méthyl-furyl-cyclopropane (75 0/0 de la théorie).

Analyse. — Subst., 0gr,1542; CO^2, 0gr,4459; H^2O, 0gr,1175. — Trouvé : C 0/0, 78,87; H 0/0, 8,53. — Calculé pour $C^8H^{10}O$: C 0/0, 78,63; H 0/0, 8,27.

Les constantes physiques sont les suivantes : $Eb_{743} = 144,2°$ $Eb_{758} = 145,2°$; $d_4^{20} = 0,9522$; $n_D^{20} = 1,4758$.

R. M : trouvé, 36,13; calculé, 35,61.

L'exaltation de la réfraction moléculaire : $\Delta = + 0,52$ est liée à la présence de la chaîne fermée du cyclopropane.

Le méthyl-furyl-cyclopropane est un liquide incolore, très mobile, s'oxydant à l'air; son odeur rappelle celle des oléfines; il donne la réaction caractéristique du furane : une goutte de méthyl-furyl-cyclopropane colore en vert un copeau de sapin, humecté d'acide chlorhydrique; chauffé avec de l'acide sulfurique (20 0/0) dans un tube scellé à 130° il se transforme en produit de polymérisation ayant un point d'ébullition de 190 à 300°.

Addition du brome.

En solution d'acide acétique anhydre le méthyl-furyl-cyclopropane additionne quatre atomes de brome selon l'équation :



$$C^8H^{10}O + 4\,Br = C^8H^{10}OBr^4$$

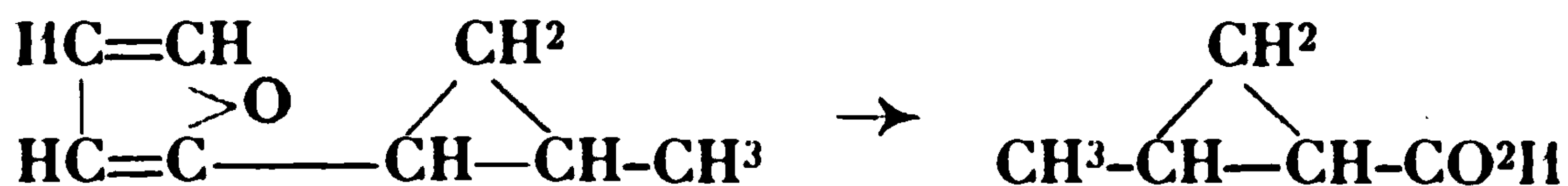
Les expériences quantitatives ont été faites dans des solutions déci normales d'acide acétique anhydre. Le résultat est indiqué dans le tableau suivant :

1.	0gr,122 $C^8H^{10}O$ ont additionné	0gr,3264 Br
2.	— — —	0gr,3168 Br
3.	— — —	0gr,3184 Br

Calculé : Br 0gr,3197

Oxydation permanganique du méthyl-furyl-cyclopropane.

Lorsqu'on traite le méthyl-furyl-cyclopropane par le permanganate de potassium, on obtient l'acide monobasique, dérivé du cyclopropane :



On agite à la température ordinaire l'ensemble de 15 gr. $C^8H^{10}O$ et de la solution de 50 gr. $KMnO^4$ dans 2000 cc. H^2O. L'oxydation se fait vite avec dégagement léger de chaleur. Après disparition de la couleur du permanganate, la solution aqueuse, filtrée du peroxyde

de manganèse, est évaporée sur le bain-marie; par traitement du résidu par l'acide chlorhydrique on obtient un acide liquide à odeur d'acide butyrique. L'acide est extrait par l'éther et la solution éthérée est séchée par Na^2SO^4; après la distillation de l'éther l'acide fut distillé sous pression réduite. On a obtenu 11 gr. d'acide avec les propriétés suivantes : $Eb_{18} = 98\text{-}99°$; $Eb_{743} = 194°$; $d_4^{15} = 1,0480$; $n_D^{15} = 1,4441$.

R. M. : trouvé, 25,36; calculé pour $C^4H^7CO^2H$, 24,73.

L'exaltation de R. M. : $\Delta = + 0,64$.

L'acide reste liquide à — 15°; il est peu soluble dans l'eau.

La constitution de l'acide correspond à l'acide méthyl-2-cyclopropane-carbonique-1. Ce dernier acide a été préparé par Marburg (3) par la décomposition de l'acide méthyl-2-cyclopropane-dicarbonique-1,1 avec les constantes physiques : $Eb_{745} = 190\text{-}191°$; $d_4^0 = 1,030$; $d_4^{18} = 1,015$. La densité de l'acide de Marburg est inférieure à celle du nôtre.

Pour caractériser notre acide fut préparé le sel de calcium; la solution du sel fut évaporée à sec. La solution de 1gr,88 de ce sel dans 5 cc. d'eau, chauffée à 70°, se solidifie en déposant le sel : $[C^5H^7O^2]^2Ca + 1\ 1/2\ H^2O$. Les cristaux du sel furent séchés à l'air sur une plaque poreuse.

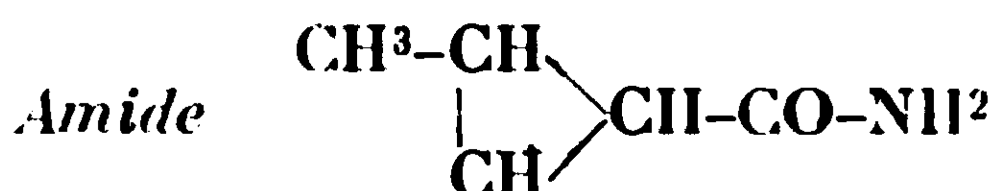
Dosage de H^2O. 0gr,2764 du sel de calcium : 0gr,0278 H^2O à 106°. — Trouvé : H^2O 0/0, 10,16. — Calculé pour $[C^5H^7O^2]^2Ca + 1\ 1/2\ H^2O$: H^2O 0/0, 10,19.

Marburg a décrit (4) le sel de calcium de la même composition : $[C^5H^7O^2]^2Ca + 1\ 1/2\ H^2O$.

Le sel d'argent fut préparé par précipitation de la solution du sel de calcium par $AgNO^3$; il est peu soluble dans l'eau froide et facilement dans l'eau chaude.

Analyse. I. Subst., 0gr,1382; 0gr,0717 Ag. — II. Subst., 0gr,1234; 0gr,0640 Ag. — III. Subst., 0gr,1650; 0gr,0856 Ag. — Trouvé : I Ag 0/0, 51,88. — II. Ag 0/0, 51,86. — III. Ag 0/0, 51,88. — Calculé pour $C^5H^7O^2Ag$: Ag 0/0, 52,13.

Amide



L'amide était obtenue par l'action d'ammoniac sec sur le chlorure C^4H^7COCl, préparé avec 4gr,5 de sel de calcium, séché à 106°, et 3gr,5 $POCl^3$ dans 250 cc. d'éther anhydre; on filtre la solution éthérée d'amide et après l'évaporation de l'éther on obtient des cristaux d'amide. Après cristallisation dans le mélange chaud de benzène et d'éther de pétrole on obtient l'amide en longues aiguilles, fusibles à 99,5-100°.

Dosage de N. Subst., 0gr,1148; 13cc,9 N à 14°, sous 767mm,5. — Trouvé : N 0/0, 14,32. — Calculé pour C^5H^9ON : N 0/0, 14,14.

(3) *Lub. Ann.*, 294; p. 181.
(4) *Loc. cit.*

Résumé. — La furfuralacétone, comme toutes les aldéhydes et cétones non saturées avec l'enchaînement : $-CH=CH-CO-$, se transforme par l'action de l'hydrazine en dérivé de la pyrazoline; ce dernier par la distillation avec des catalyseurs (KOH et le kaolin platanisé) se décompose en dérivé du cyclopropane.

Moscou. Laboratoire de recherches de l'Aniltrust.

N° 98. — Action de l'acide cinnamique sur le cholestérol, obtention d'un nouvel isomère du cholestérol; par E. MONTIGNIE.

(19.6.1929.)

En chauffant pendant 1/2 h. à 200°, 2 molécules d'acide cinnamique et 1 molécule de cholestérol, soit 3 gr. d'acide et 3gr,86 de cholestérol, la réaction n'est pas complète, on obtient un mélange que l'on reprend par l'alcool à 95° bouillant qui laisse déposer un composé peu soluble F. 157-158°, c'est le cinnamate de cholestérol qui est facilement décomposé par KOH alcoolique en cholestérol et acide cinnamique :

Matière : 0gr,3303. — Cholestérol obtenu : 0gr,248.

Pour une même masse de cinnamate de cholestérol on a théoriquement : cholestérol : 0,251.

Par refroidissement, la solution alcoolique laisse d'abord déposer des cristaux blancs fusibles à 137-137°,5, $(\alpha)_D = -19°$. C'est un isomère du cholestérol.

Par action de la potasse alcoolique ces cristaux ne subissent qu'une très faible perte de poids : Matière : 0gr,6377. — Cholestérol obtenu : 0gr,611, et on obtient le cholestérol ordinaire fusible à 145°.

L'isomère est un composé non saturé. Le bromure préparé au moyen d'une solution acétique de brome agissant sur une solution chloroformique du composé, fond à 76°. Sa fonction alcool est caractérisée par l'acétate fusible à 103°, le bensoate fusible à 131-132°.

Il donne un peu plus tardivement que le cholestérol ordinaire la réaction de Liebermann.

Les cristaux se déposant par la suite de la solution alcoolique primitive sont des cristaux de cholestérol qui n'a pas réagi mélangé à de l'acide cinnamique que l'on sépare aisément en lavant avec un peu d'eau bouillante.

N° 99. — Les stérols irradiés; par E. MONTIGNIE.

(19.6.1929.)

A. Steigmann (*Koll. Zeit.*, t. **45**, p. 165, 1928) annonce que l'ergostérol irradié ou vitamine D doit être un composé aldéhydique ou cétonique puisque, dit-il : « cette modification de l'ergo-

stérol réagit avec la fuchsine décolorée et l'oxyde d'argent ammoniacal ».

Je dois d'abord faire remarquer que la vitamine D n'est pas le seul composé donnant une réaction positive à l'oxyde d'argent ammoniacal. L'ergostérol non irradié agit de la même façon, le cholestérol non irradié aussi, quoique un peu plus lentement; la réaction est cependant très nette à chaud.

Quant à l'action de la fuchsine décolorée signalée par l'auteur, elle est inexistante. Je n'ai pu la reproduire avec le cholestérol, l'ergostérol, la vitamine D.

Il est donc inexact de dire que la vitamine D est un composé aldéhydique ou cétonique, attendu que certains corps réducteurs ne possédant pas ces fonctions donnent des réactions positives avec ces 2 réactifs.

Cette réaction à l'oxyde d'argent tient vraisemblablement à la présence de doubles liaisons dans la molécule. L'ergostérol $C^{27}H^{42}O$ possède, en effet, d'après Windaus (*Zeit. phys. Ch.*, t. 124, p. 8-14, 1923) 3 doubles liaisons, le cholestérol en possède une.

D'autre part, le phénomène de la transformation de l'ergostérol en ergostérol irradié est un phénomène réversible comme celui que l'on constate pour le cholestérol dans les mêmes conditions.

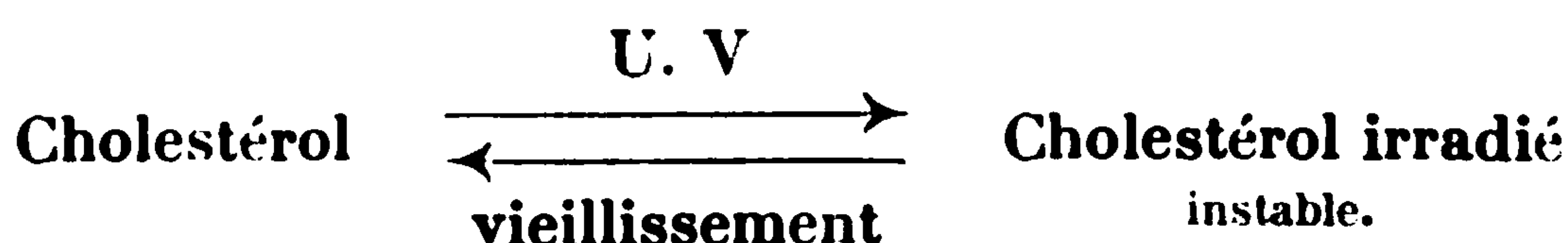
Le cholestérol pur n'impressionne pas la plaque photographique (exception faite du cholestérol extrait de l'huile de foie de morue dont l'action sur la plaque a été signalée par L. Hugounenq et E. Couture (*C. R.*, t. 188, p. 10-742-743, 1929).

Irradié, il impressionne très nettement la plaque sensible (1) au bout de 7 à 8 jours de contact, mais j'ai remarqué qu'il perdait très rapidement son activité même s'il est soigneusement conservé dans un flacon maintenu à l'obscurité. Vieilli ainsi 8 jours dans de telles conditions et mis en contact 8 jours avec la plaque, j'ai obtenu une impression moitié moins intense que dans le premier cas.

L'ergostérol pur ne modifie pas la plaque. Fraîchement irradié, il donne au bout de 6 jours une impression nette. Vieilli en flacon à l'obscurité, il donne le même résultat que le cholestérol.

Le cholestérol pur nouvellement irradié a son point de fusion abaissé de quelques degrés (A. Hess et Weinstock, *Journ. biol. Chem.*, t. 64, p. 181-193; 1925). Après 10 jours, il est redevenu normal. Dans les mêmes conditions, l'ergostérol se comporte de la même manière.

Nous sommes donc en présence d'un phénomène réversible :



(1) Nous avons utilisé dans tous les essais des plaques Gevaert 6 1/2 × 9 super-sensima.



Notons que l'élévation de température ne modifie pas sensiblement la formation de la vitamine D. De l'ergostérol maintenu 1 h. à 80°, irradié 1 h. et mis en contact 8 jours avec la plaque photographique a donné la même impression que l'ergostérol maintenu à 55°, 40°, 20° pendant le même temps.

I. *La partie activable est-elle une impureté existant dans les stérols?*

O. Roseinheim et T. A. Webster (*Bioch. Journ.*, t. **21**, p. 389-397; 1927) admettent qu'une impureté existant dans les stérols peut donner naissance à la vitamine D en se basant sur le fait que les stérols purifiés par la voie du bromure ou surirradiés perdent la propriété de pouvoir être réactivés par l'irradiation ultra-violette.

C'est aussi l'opinion de F. W. Schültz, M. R. Zeigler et M. Morse (*Journ. biol. Chem.*, t. **73**, p. 209-213; 5.1927).

D'autre part, O. Rosenheim et Webster (*Ibid.*, t. **21**, p. 127-129, 1927) avaient signalé que le rendement en stérol irradié était le même après irradiation de quelques minutes ou une irradiation de plusieurs heures, que le cholestérol irradié était précipité quantitativement par la digitonine.

Il semblait donc qu'on était en droit de conclure que la partie activable des stérols devait être une impureté.

Nous avons essayé de déterminer la constitution de cette impureté en mettant à profit l'action de l'irradiation sur les stérols.

Le cholestérol commercial pur (qui donne après irradiation une impression nette sur la plaque) a été traité par 3 cristallisations dans l'alcool à 95° et 3 cristallisations dans le benzène, irradié ensuite 1 heure et mis en contact 10 jours avec la plaque sensible. Nous n'avons obtenu aucune impression.

Croyant qu'il était peut-être inutile de changer de solvant, nous avons, à partir du même cholestérol, procédé à une élimination de la partie activable par 3 cristallisations au sein de l'alcool à 95°. Résultat : Aucune impression.

L'ergostérol commercial pur a conduit à des résultats absolument identiques, la partie activable disparaît par des cristallisations répétées.

Au début de notre étude, nous avions cru comme les auteurs allemands que la partie activable était une impureté consistant à notre avis en une matière grasse ou une lécithine qui souillait les cristaux de cholestérol ou d'ergostérol. Nous avons même été induit en erreur par un cholestérol commercial insuffisamment purifié qui, maintenu 1 heure à l'étuve à 80° sur papier, avait laissé des taches huileuses très nettes à la loupe.

Des cholestérols de provenances diverses ont été examinés par la suite, aucun n'a donné des taches sur le papier.

D'autre part, le réactif de Flemming (2) que l'on utilise en histologie pour déceler les matières grasses n'a donné aucune réaction après un contact de 20 heures. Nous n'avons donc pas de matières grasses.

Nous avons ensuite lixivié 50 gr. de cholestérol par de l'alcool à 95°. La solution obtenue concentrée au bain-marie (en séparant de temps en temps les cristaux de cholestérol) n'est pas précipitée par une solution alcoolique de chlorure de cadmium. Nous n'avons donc pas de lécithines.

Nous avons confirmé ces résultats en traitant le cholestérol commercial pur par la potasse alcoolique 1 heure à l'ébullition. Nous avons fait cristalliser le stérol dans l'alcool à 95°, irradié 1 heure et mis en contact 8 jours avec la plaque sensible. Nous avons obtenu une impression très nette.

S'il y avait eu des matières grasses ou des lécithines comme impuretés ces composés auraient été enlevés par la potasse alcoolique et notre stérol n'aurait plus donné d'impression comme cela a eu lieu après nos 3 cristallisations dans l'alcool.

Un traitement à l'acide chlorhydrique concentré additionné de 2 volumes d'eau et maintenu 1 heure à l'ébullition, cristallisation dans l'alcool, irradiation 1 heure et contact 10 jours avec la plaque donne aussi une impression nette.

Nous n'avons donc pas affaire à une impureté provenant des matières premières utilisées dans la fabrication des stérols.

II. *La partie activable est-elle due à un produit de transformation ou à un isomère existant à côté du stérol?*

Parmi les produits de transformation, pouvons-nous avoir affaire à un produit d'oxydation des stérols sous l'influence des rayons ultra-violets où à un composé résultant d'un changement de position de la double liaison ?

1° Si l'irradiation nous donnait un produit d'oxydation, en temps qu'alcool secondaire, le stérol devrait fournir des traces de cétones facilement caractérisables. Il n'en est rien.

L'élévation de température accompagnée d'irradiation, comme nous l'avons expérimenté plus haut, devrait favoriser la production de ce composé, ce qui n'a pas lieu puisque nous obtenons les mêmes impressions avec des températures différentes.

(2) Le réactif de Flemming se compose de 2 solutions :

Solution A.	Solution d'acide chromique 1/100....	11	vol.
	Acétate acétique cristallisable.......	1	—
	Eau..............................	4	—
Solution B.	Solution d'acide chromique 1/100....	100	cc.
	Anhydride osmique.....	2	gr.

Mélanger 4 parties de la solution A et 1 partie de la solution B pour effectuer la réaction.

Enfin, comment pourrait-on expliquer la transformation du produit d'oxydation en cholestérol primitif — transformation qui se produit en quelques jours?

2° Est-ce un composé résultant d'un changement de position de la double liaison?

L'élévation de température accompagnée d'irradiation devrait augmenter la proportion de ce composé jusqu'à obtention d'un équilibre. Il n'en est rien comme nous l'avons vu.

3° Si nous admettons, au contraire, qu'à côté du stérol se trouve préexistant une trace d'isomère qui constitue l'impureté activable, tout s'explique aisément.

Le pouvoir rotatoire du cholestérol commercial pur (moyenne de plusieurs déterminations sur des cholestérols de provenances diverses) est $\alpha_D = -38°57'$.

Le cholestérol purifié 3 fois par cristallisations dans l'alcool à 95° donne $\alpha_D = -38°28'$.

Celui de l'ergostérol commercial pur est $\alpha_D = -117°$, purifié comme dans le cas précédent on obtient $\alpha_D = -119°$.

Il y aurait donc un isomère actif qui disparaîtrait par des cristallisations successives. Celui-ci serait seul activé par les rayons ultra-violets.

Sous l'influence de ces derniers le cholestérol est transformé en cholestérol irradié instable. C'est la trace d'isomère qui est activée, sa double liaison subit un changement de position et l'isomère devient instable. L'irradiation terminée, l'isomère instable se transforme rapidement, sa double liaison reprend sa position initiale et nous faisons retour au mélange primitif.

D'autre part, l'élévation de température accompagnée d'irradiation ne peut toujours affecter que la quantité très faible d'isomère (3) existant à côté du stérol; une fois l'isomère activé, la réaction est terminée ce qui explique pourquoi nous obtenons les mêmes impressions pour des températures bien différentes.

L'existence d'un isomère permet donc d'expliquer les principaux faits que nous venons d'observer sur l'irradiation des stérols.

A. Hess et M. Weinstock (*Journ. biol. Chem.*, t. **64**, p. 181-201; 5.1925) ont montré que l'irradiation n'activait pas les dihydrocholestérol et dihydrophytostérol; F. W. Schultz, M. R. Zeigler (*id.*, t. **73**, p. 209-213; 5.1927), que les α et β oxydes de cholestérol, l'hydroxycholestérol, l'α-cholestane-triol restaient aussi inactifs. Tous ces composés ne possèdent plus de doubles liaisons dans leur molécule.

O. Rosenheim et Webster (*Bioch. Journ.*, t. **21**, p. 127-129, 1927) ont montré que les éthers du cholestérol étaient activés par l'ultraviolet.

Il résulte donc de tout ceci que les composés des stérols ayant conservé intacte leur double liaison sont seuls activés et pour expliquer ce fait nous pouvons admettre que dans la préparation

(3) Pour 100 gr. de cholestérol on récupère après irradiation 99,9 0/0 de cholestérol inchangé : O. Rosenheim et Webster (*Bioch. Journ.*, t. 21, p. 127, 1927).

de ces composés il se forme une très petite quantité d'isomère qui sous l'action des rayons ultra-violets se comporterait exactement de la même façon que chez les stérols examinés plus haut.

Les composés, dont la double liaison n'existe plus ne peuvent subir de transformation par les rayons ultra-violets, ce qui prouve que ces rayons réagissent seulement sur la partie la plus vulnérable de la molécule des stérols.

N° 100. — Sur le Tanin de la Digitale pourprée par MM. Paul BOURCET et André FOURTON.

(4.7.1929.)

La notion des tanins de la digitale semble dater de l'origine même des recherches exécutées sur cette plante. Dès 1827, dans un mémoire sur la matière amère de la digitale pourprée (J. de Ph. et Chimie 2e série, **13**, 379-383) Brault et Poggiale écrivaient « pour préparer la digitaline, l'extrait aqueux des feuilles sèches est épuré par de l'alcool à 36° qui en extrait la digitaline, des tanins, de l'acide gallique et un sel de potasse »; et le mot : acide gallique se retrouve dans Watson J. Welding et dans Brault et Poggiale (1835) qui signalent le tanin parmi les constituants de la digitale. Henry (1837) publie dans le *Journal de Pharmacie du Midi* (IV. 306-311) une étude sur le suc de digitale pourprée qu'il termine par cette conclusion : « le suc frais contient un principe amer que je nomme digitaline, uni à l'acide gallique, l'acide libre du suc est de l'acide gallique..., le suc contient du gallate de chaux, de l'acide gallique et ce principe amer s'y décompose en un laps de temps qui ne passe pas un an ». Pour Nativelle enfin (sur la Digitaline : *Mémoire Soc. de Pharm.* Paris, 1844, p. 5) la substance considérée dans la digitale comme de la résine serait en réalité la digitaline elle-même en combinaison avec de l'acide tannique, et pour Homolle il existerait dans la digitale un acide, libre en partie et en partie combiné probablement avec le principe amer, acide qui se rapprocherait de l'acide gallique. Depuis lors, à notre connaissance du moins, il n'a plus rien été fait sur le tanin de la digitale, et au moment où nous avons repris cette question sous la direction et dans le laboratoire du Prof. Em. Perrot, elle semblait pouvoir se résumer ainsi : on admettrait qu'il existe dans la digitale une matière analogue à un tanin, caractérisée par la propriété de se colorer avec les sels de fer (qu'il serait plus exact de désigner sous le nom de substance colorable par le perchlorure de fer) et sur laquelle on ne possédait aucun renseignement, les travaux antérieurs ne contenant ni analyses, ni preuves certaines de son existence elle-même.

Nous avons pensé que le mieux serait de reproduire les expériences de nos devanciers, mais au lieu d'agir sur la digitale sèche, nous avons employé l'intrait de digitale, dérivé de la plante fraîche stabilisée, cette forme pharmacologique qui représente exactement la composition de la plante fraîche pouvait seule nous mettre à l'abri des altérations qui se produisent à des degrés divers au cours de sa dessiccation.

Cet intrait donne avec l'eau une solution limpide, que le perchlorure de fer colore en vert, mais on n'obtient aucune des réactions propres de l'acide gallique. L'acétate de zinc ammoniacal la précipite. Ce précipité est essoré, lavé soigneusement et décomposé par l'acide oxalique employé sans excès, ou filtre l'oxalate de zinc et on évapore la solution contenant le tanin présumé qui laisse un résidu soluble dans l'alcool méthylique, l'éther ajouté à cette solution y produit un précipité floconneux qui se dépose : le mélange alcool-éther filtré et évaporé abandonne un résidu possédant les réactions suivantes : il est acide au tournesol, réduit la liqueur de Fehling, précipite la strychnine et la quinine, précipite en noir verdâtre par l'alun de fer, en jaune par les sels de plomb, en rouge par les sels d'urane et en blanc par ceux de zinc; il précipite par l'eau de brôme, colore le perchlorure de fer en vert passant au rouge puis au violet sous l'influence du carbonate de soude, il réduit l'azotate d'argent et les sels mercuriques, il ne donne pas de réaction avec les sels de cobalt, de platine, le chlorure de calcium, le cyanure de potassium, enfin il ne précipite ni l'émétique ni la gélatine.

Ces réactions qui éliminent l'acide gallique font penser à l'acide chlorogénique. Ce corps se dédoublant en acides caféique et quinique, la présence de ce dernier permettrait d'assurer qu'il s'agit bien d'acide chlorogénique, mais en dépit de nombreux essais il nous a été impossible de caractériser cet acide quinique, par contre nous sommes arrivés à extraire l'acide caféique en nature de la manière suivante :

Un poids connu d'intrait de digitale est traité dans un ballon par son poids de lessive de soude à 35° B^{é}, on ajoute assez d'eau pour que la masse soit liquide et on fait chauffer le tout au bain-marie bouillant pendant plusieurs heures : il se dégage de l'ammoniaque en abondance, le dégagement une fois terminé, on laisse refroidir, ajoute de l'acide sulfurique au tiers en léger excès et le liquide brun foncé résultant est épuisé à l'éther; l'éther lavé avec un peu d'eau et filtré sur du sulfate de soude anhydre est distillé au B. M. Le résidu de cette distillation est formé de cristaux assez nets, colorés en jaune ou en vert, qui sont repris par l'eau bouillante en présence d'un peu de carboraffin. La solution filtrée bouillante abandonne par refroidissement une masse cristalline qu'on essore. Recristallisée à plusieurs reprises dans l'eau bouillante, toujours en présence de noir, elle reste jaune clair et bien cristallisée sans devenir blanche cependant. Les filtres retiennent une quantité appréciable de substance qui s'y dépose par refroidissement et qu'on en retire par lavage à l'alcool méthylique; il en est de même des eaux d'essorage des cristaux : traitées par l'acétate de plomb elles donnent un précipité jaune qu'on essore, lave à l'eau et décompose par l'acide sulfurique étendu : une extraction à l'éther permet d'obtenir par évaporation de ce dernier le produit contenu dans les eaux-mères.

Les cristaux obtenus par évaporation de leur solution dans l'alcool méthylique sont nets, acides au tournesol, très peu solubles dans l'eau froide et solubles dans l'eau bouillante. Leur solution aqueuse se colore en vert gazon par le perchlorure de fer, colora-

tion qui passe au rouge par le carbonate de soude, leur solution alcaline est jaune. Ces cristaux donnent dans la pyridine aqueuse une solution incolore dans laquelle l'addition de potasse provoque une coloration jaune intense; l'acétate d'urane précipite en rouge et l'acétate de plomb en jaune citron la solution de ces cristaux qui n'agit pas sur la lumière polarisée. Ces cristaux ainsi obtenus fondent à 213° ils donnent à l'analyse 59,7 0/0 de carbone et 4,59 0/0 d'hydrogène (matière 0gr,1525 = H^2O 0, 0631 et CO^2 0,3340; correspondant à $C^9H^8O^4$ qui est la formule de l'acide caféique. L'identité de ces deux corps a été confirmée par la préparation d'un dérivé diacétylé fusible à 192, comme l'acide diacétylcaféique, en outre par réduction par l'amalgame de sodium nous avons obtenu un corps fusible à 138°-139° qui est le point de fusion de l'acide hydrocaféique. La substance colorable par le perchlorure de fer contenue dans la digitale et désignée jusqu'alors sous le nom de tanin de digitale ou d'acide gallique est en réalité de l'acide caféique. L'intrait de digitale qui représente 17 0/0 de plante fraîche donne par traitement à la soude 1,45 0/0 d'acide caféique et par traitement à la potasse 1,69 0/0. Certains intraits très actifs en ont donné jusqu'à 3 0/0 ce qui correspond à 2gr,90 à 3 gr d'acide caféique par kg. de plante fraîche. Quand à la feuille sèche de digitale elle donne de 1,86 à 2 gr. d'acide caféique par kg. Quand on épuise par le chloroforme bouillant l'acide caféique retiré de la digitale, ce solvant en extrait de l'acide férulique, fusible à 169°, qui se colore en brun par le perchlorure de fer et précipite en jaune l'azotate d'argent et l'acétate de plomb.

On doit conclure que la Digitale pourprée ne renferme ni acide gallique, ni substance du groupe des tanins proprement dits, mais seulement de l'acide caféique qui fait partie du complexe soluble renfermant le glucoside actif.

N° 101. — Burettes graduées munies d'ampoules jaugées pour la volumétrie de précision; par A. TIAN.

(9.7.1927.)

A cause des phénomènes d'adsorption et d'entraînement déterminés par les précipités, on sait que l'exactitude de l'analyse pondérale n'est souvent pas celle qu'il semblait permis d'atteindre.

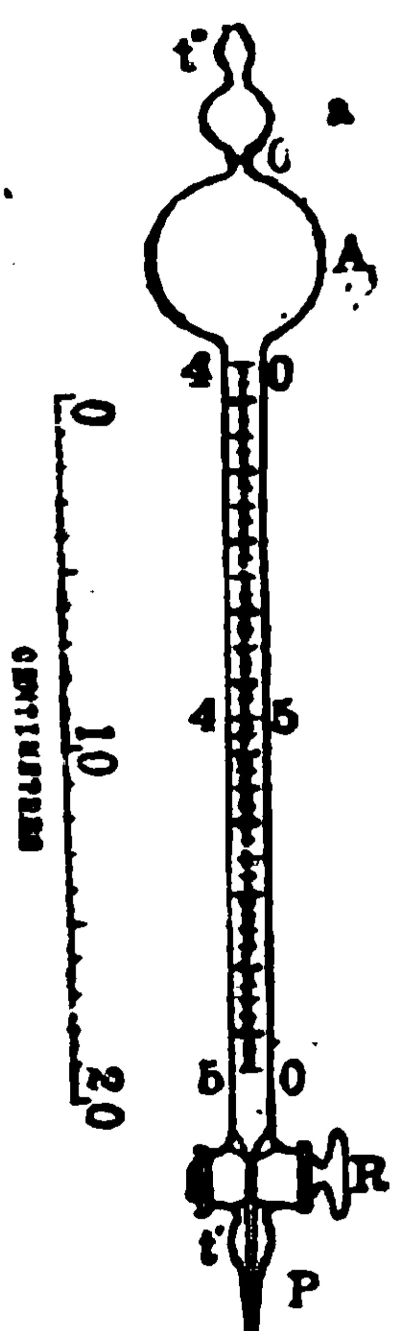
Aussi l'intérêt présenté par la titrimétrie pour l'analyse précise s'est-il beaucoup accru. Dans ces dernières années, on s'est attaché surtout, dans l'analyse volumétrique, à déterminer avec plus de soin la fin des réactions soit par l'emploi de nouveaux réactifs colorés, soit par l'utilisation des méthodes physico-chimiques.

Mais il faut améliorer parallèlement l'exactitude des mesures de volume. C'est dans ce but que j'ai cherché à établir un nouveau modèle de burette, permettant de doubler au moins la précision de ces mesures.

Pour diminuer l'erreur relative dans les dosages par liqueurs titrées, on doit verser un grand volume de liquide, l'erreur abso-

lue dans l'évaluation de ce volume étant aussi petite que possible. Ces deux conditions sont difficiles à concilier.

Si on utilise une burette constituée par un tube cylindrique gradué, il faut prendre une très longue burette, d'un emploi peu commode, et présentant d'ailleurs un défaut grave : du liquide en quantité importante et nécessairement mal déterminée, reste adhérent aux parois du tube. En pratique, la longueur des burettes les plus volumineuses du commerce ne dépasse pas 60 centimètres, et elles contiennent 50 cm³ divisés en 1/10. Au surplus, les burettes habituelles présentent toutes une disposition sinon irrationnelle mais tout au moins peu justifiée : puisque, dans un dosage bien conduit, l'opérateur doit s'arranger pour que la mesure volumétrique se fasse dans la dernière partie de la graduation, est-il utile de diviser le tube sur toute sa longueur?



On est donc amené à combiner l'emploi d'une pipette permettant de verser la majeure partie du liquide titré, et celui d'une burette graduée pour verser le surplus. C'est pour faciliter cette double opération et, comme on va le voir, augmenter encore la précision, que j'ai établi un modèle de burette fonctionnant à la fois comme vase jaugé et comme vase gradué.

Description. — La figure ci-jointe représente une burette du modèle proposé. L'ampoule jaugée *A* placée sous la boule de sûreté *a*, possède un volume de 40 cm³ entre les traits 0 et 40. Le volume de la partie graduée n'est que de 10 cm³. Cette partie occupe une longueur de 20 cm., elle est divisée en 1/20 de cm³. Les lectures se font aisément à 1/5 de division près, soit un centième de centimètre cube.

L'étroitesse de la pointe effilée P rend l'écoulement très lent : la durée nécessaire pour vider l'ampoule jusqu'au trait 40 est d'au moins une minute.

Le robinet doit être soigneusement rodé : l'étanchéité est alors bien assurée, on évite les chances de grippage et on peut, en tournant rapidement le robinet de 180°, verser un très petit volume de liquide (1/100 de cm³ si la rotation est produite brusquement). Par une série de telles manœuvres, on peut ainsi, vers la fin d'un dosage, arriver à verser par petites fractions le volume exactement nécessaire, sans crainte de le dépasser.

Ces burettes se remplissent soit par refoulement, soit par aspiration que rend possible leur faible longueur (37 cm.).

Causes d'erreur.

1° *Capillarité.* — Une cause importante d'erreur dans l'emploi des vases jaugés ou gradués fonctionnant par écoulement est due, comme on sait, à la quantité de liquide adhérente aux

parois. Cette quantité dépend de la tension capillaire du liquide et de l'état essentiellement variable de la surface du verre. Il importe que cette quantité soit aussi petite que possible et, par suite, que la surface des parois soit réduite au minimum. Or ici la surface interne de l'ampoule est relativement faible à cause de sa forme sphérique : elle n'est que de 58 cm². Elle serait de 142 cm² pour un tube ayant une section de 1 cm² et une égale capacité. Elle atteindrait même 200 cm² si le tube contenant les 40 cm³ avait le même diamètre que la partie graduée de la burette. En outre, le liquide attaché à l'ampoule n'a à descendre que de quelques centimètres pour atteindre le trait 40; dans le cas de burettes graduées du modèle ordinaire le chemin à faire est près de 10 fois plus long. Il en résulte une économie très appréciable de temps dans les mesures et une moindre cause d'erreur.

Les expériences suivantes donnent des indications sur le temps nécessaire pour permettre à de l'eau de se rassembler dans la burette après écoulement libre (robinet entièrement ouvert) du trait supérieur au trait 50. Les essais portant sur deux burettes n° 1 et n° 2 lavées soigneusement avec le mélange sulfopermanganique. La température était de 19°. Dans le tableau suivant T_{40} et T_{50} représentent en secondes les durées minima d'écoulement des 40 et 50 cm³ d'eau; $v_{1/2}$, v_1, v_5 et v_∞ sont les volumes supplémentaires recueillis après la fermeture du robinet, pendant 1/2, 1, 5, ou un nombre infini de minutes. Les volumes sont exprimés en cm³.

Tableau I.

Burettes	T_{40}	T_{50}	$v_{1/2}$	v_1	v_5	v_∞
N° 1.....	65	90	0,01	0,02	$\leqslant$ 0,025	$\leqslant$ 0,025
N° 2.....	110	155	»	0,01	$\leqslant$ 0,02	$\leqslant$ 0,02

L'eau écoulée des parois après la fermeture du robinet a un volume toujours très faible. On voit qu'il suffit d'attendre 5 minutes pour avoir le volume définitif à 1/100 de cm³ près ; pour la burette n° 2, dont l'écoulement est particulièrement lent, on peut lire presque immédiatement le volume versé.

2° *Précision des lectures.* — Au trait zéro, le tube n'ayant que 2 mm. de diamètre intérieur, l'affleurement du liquide à ce repère est obtenu sans erreur appréciable, seule intervient l'erreur inhérente au deuxième affleurement. La détermination du volume intérieur se fait ainsi pour un volume de V cm³ à $\frac{1}{100 \times V}$ près. L'approximation varie donc de 1/4000 à 1/5000.

Voici par exemple (Tableau II) les résultats obtenus avec une même burette, en mesurant un certain nombre de fois les volumes limités aux traits 40, 45 et 50, et écoulés en un temps d'au moins

TABLEAU II.

V—39	+ 0,8411	+ 0,8395	+ 0,8345	+ 0,8313	+ 0,8395	+ 0,8340	39,8367
Δ	+ 0,0044	+ 0,0028	— 0,0022	+ 0,0054	+ 0,0028	— 0,0027	»
V—44	+ 0,8460	+ 0,8480	+ 0,8353	+ 0,8487	+ 0,8460		44,8448
Δ	+ 0,0012	+ 0,0032	— 0,0095	+ 0,0039	+ 0,0012		»
V—49	+ 0,8762	+ 0,8795	+ 0,8830	+ 0,8678	+ 0,8793	+ 0,8742	49,8767
Δ	— 0,0005	+ 0,0028	+ 0,0063	— 0,0089	+ 0,0026	— 0,0025	»

5 minutes. Ces volumes sont donnés ici à un facteur près, le même pour tous (1). V représente le volume trouvé et Δ l'écart entre V et la valeur moyenne, valeur donnée dans la dernière colonne.

L'approximation dans la mesure des volumes dépasse donc plutôt les limites indiquées précédemment.

Ainsi, les mesures faites à l'aide de ces appareils sont non seulement exemptes de toute erreur due à l'emploi d'une pipette auxiliaire, mais encore la précision des mesures faites avec un tube cylindrique gradué est pratiquement doublée.

3° *Dilatation thermique.* — La correction de dilatation apparente des liqueurs titrées est, pour les mesures ordinaires, généralement négligeable. Elle prend ici une importance particulière.

Il faut effectuer les mesures de volume à une température peu différente de celle de l'étalonnage de l'instrument (2), ou faire une correction pour tenir compte de la dilatation thermique. On sait que pour l'eau et les solutions très diluées le coefficient de dilatation apparente dans le cristal est de 0,15 0/00; pour des solutions normales, il est souvent sensiblement différent (0,24 0/00 pour l'acide sulfurique normal).

Faute de données expérimentales sur la liqueur titrée employée, on peut d'ailleurs mesurer le coefficient de dilatation apparente avec la burette elle-même fonctionnant en dilatomètre : on remplit dans une pièce froide la burette jusqu'au trait supérieur 0, et, après séjour dans une autre enceinte dont la température est plus élevée d'au moins 10°, on détermine par pesée le volume de liquide que l'on a dû faire écouler pour revenir au trait 0.

En général toute correction peut être négligée si la température de l'expérience ne diffère pas de plus d'un demi-degré de la température d'étalonnage : c'est avec cette précision qu'il faut faire les mesures de température en vue des corrections. Dans cc but, on

(1) Ce facteur égal à 1,0019 donne le volume occupé par une quantité d'eau distillée aérée à 15°,5 $\pm$ 0,2, pesée dans l'air avec des poids de laiton, dont la masse apparente est de 1 gramme.

(2) Ou de la température à laquelle on a déterminé le titre de la liqueur qui sert à faire le dosage. Dans le cas d'une analyse par différence, il peut importer seulement que les deux dosages volumétriques soient faits à la même température

place un thermomètre le leng de la burette, derrière la graduation et attaché au tube gradué. Le thermomètre doit être renversé, le réservoir placé près de l'ampoule jaugée et protégé contre l'air extérieur avec un peu d'ouate : il donne ainsi plus particulièrement la température de la grosse masse liquide.

En terminant, je dois faire remarquer que l'emploi d'une pareille burette n'est justifié, et d'ailleurs utile, que pour des analyses où l'on recherche une grande précision dans la mesure des volumes. En outre, la nécessité d'avoir à verser un nombre de cm^3 compris entre deux limites assez rapprochées (40 à 50 cm^3), nécessite évidemment la connaissance approximative du résultat, afin de pouvoir déterminer à l'avance la prise d'échantillon convenable pour le dosage.

La burette qui vient d'être décrite a été réalisée plus spécialement pour l'application de la méthode dite « par différence ». Dans certains cas, on ne peut éviter que les volumes V_1 et V_2, dont la différence seule a besoin d'être connue, soient l'un et l'autre grands vis-à-vis de (V_1-V_2). L'opérateur doit alors apporter tous ses soins à mesurer avec précision les deux termes de cette différence. C'est un des cas assez fréquents où le problème de la volumétrie de précision se pose dans la pratique des analyses chimiques.

(Laboratoire de Chimie, Faculté des Sciences, Marseille.)

N° 102. — Appareil pour la purification continue du mercure; par M. Erling BOTOLFSEN.

(20.3.1929).

La purification du mercure, par passage à l'état divisé dans un liquide purifiant, peut s'effectuer d'une façon continue dans l'appareil suivant.

Le mercure est aspiré d'un réservoir à l'aide d'une trompe à eau par le tube C. Le mercure est transporté par les petites bulles d'air qu'on fait entrer par la pointe B.

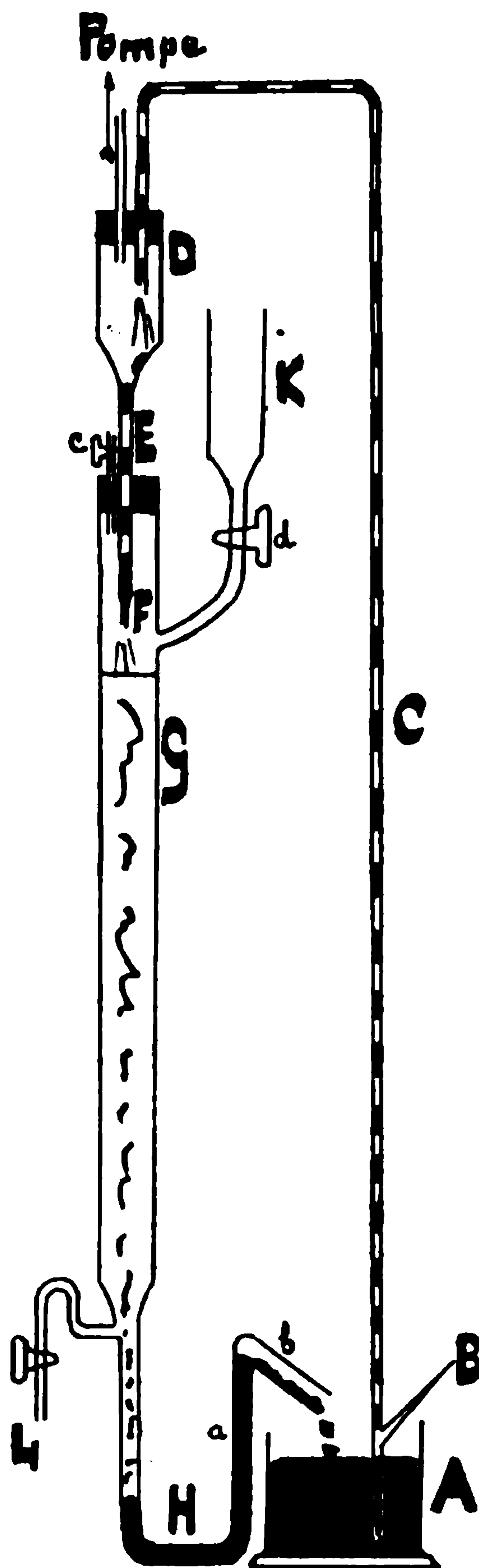
Le tube C débouche dans l'entonnoir D d'où le mercure tombe à travers le tube E et l'étranglement F en jet fin dans le tube G. Ce tube est de grand diamètre et rempli du liquide purificateur.

Le mercure est divisé par le choc contre le liquide, et traverse ainsi le liquide purificateur à l'état finement divisé. Il se rassemble dans la branche H, d'où il passe dans le réservoir A pour recommencer son circuit.

K est un entonnoir pour introduire le liquide purificateur ; L est un robinet pour vider le tube G de liquide usé. Pendant la marche le robinet *d* est fermé.

Pour voir l'appareil fonctionner d'une façon régulière et satisfaisante les particularités suivantes doivent être considérées pour la construction :

La partie *a* de la branche H doit être de telle hauteur que sa colonne de mercure compense la pression du liquide purificateur en G; préférablement on l'augmente encore un peu, afin que l'air ne soit pas aspiré par cette voie, ce qui peut être causé par une dépression au-dessus du purificateur en G quand on met la trompe en marche.



Pour éviter l'entraînement des traces du purificateur la branche H doit avoir un diamètre assez grand.

La partie *b* de la branche H demande un plus grand diamètre que les autres parties de cette branche. Il faut qu'elle ne soit pas courbée trop verticalement dans le réservoir A. Si *b* est fortement courbé on peut avoir une action de siphon, transportant le liquide purificateur entièrement en A.

En vue d'une marche régulière de l'appareil, le tube E doit être du même diamètre que le tube C. Ce diamètre doit être tel que les gouttelettes de mercure ferment les tubes, de telle façon que l'air soit peu à peu comprimé dans le tube G.

En se servant de l'appareil on commence avec faible aspiration de la trompe. La dépression convenable dépend de la colonne de mercure en *a*. Du mercure est maintenant peu à peu transporté dans la branche H, il s'élève en *a*, pour être transvasé, goutte à goutte, par la partie *b*. En même temps l'air, entrainé du tube E, augmente peu à peu la pression au-dessus du liquide purificateur. Quand cette pression a atteint la pression atmosphérique, ce qu'on peut constater en observant les niveaux du mercure en H, la soupape *c* est ouverte, et l'appareil est alors en fonctionnement régulier.

Comme le purificateur en G se trouve sous la pression atmosphérique, ou sous une pression un peu élevée, il ne se produit pas d'aspiration, par exemple, des gaz nitriques, du liquide purificateur.

Il est très important d'avoir une marche régulière de la trompe.

Les dimensions de l'appareil peuvent varier d'après les circonstances. L'appareil de l'auteur, qui fonctionne à l'Institut chimique de l'Université de Oslo, a les dimensions suivantes :

Tube C : diamètre 0,4 cm., longueur 2,70 m.
Entonnoir D : diamètre 2,2 cm., longueur 10 cm.
Tube E : diamètre 0,4 cm., longueur 40 cm.
Tube G : diamètre 2,2 cm., longueur 90 cm.
Hauteur du liquide purificateur en G env. 70 cm.
Branche H : diamètre 0,5 cm., hauteur de la partie *a* 12 cm., diamètre de la partie *b* 0,7 cm.
Entonnoir K : comme entonnoir D.
Tube L : diamètre 0,5 cm.

Le débit de l'appareil varie d'après la vitesse de la trompe, mais il est toujours très satisfaisant.

ERRATA

T. **45**, p. 363, ligne 10.

Au lieu de : isolé sous 190-200°.
Lire : isolé sous 16 mm. à 190-200°.

T. **45**, p. 409, ligne 23.

Au lieu de : $n_D^1 = 1,4749$.
Lire : $n_D^{15} = 1,4749$.

T. **45**, p. 410, ligne 11.

Au lieu de : $n_D^6 = 1,4568$.
Lire : $n_D^{16} = 1,4568$.

T. **45**, p. 284, ligne 2.

Au lieu de : par M. J. SAEM de BURNAGA SANCHEZ.
Lire : par M. Jesus SAENZ de BURUAGA SANCHEZ.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 103. — Sur l'inflammation des mélanges gazeux; par MM. P. LAFFITTE et M. PRETTRE.

(18.7.1929.)

Au cours de nos recherches sur l'oxydation, l'inflammation et la combustion des mélanges gazeux, nous avons été conduits à mesurer les températures d'inflammation d'un certain nombre de mélanges, pour lesquels les résultats des précédents expérimentateurs étaient soit incomplets, soit contradictoires. De plus les anciennes mesures étaient faites dans des conditions souvent assez mal définies.

Les méthodes les plus fréquemment employées pour la détermination des températures d'inflammation sont les suivantes :

a) La *méthode du pyromètre*, due à Mallard et Le Chatelier (1). On introduit brusquement le mélange dans un récipient porté à une température donnée et où l'on a au préalable fait le vide. En recommençant l'expérience on peut déterminer une température au-dessous de laquelle le mélange ne s'enflamme jamais, et au-dessus de laquelle il y a toujours inflammation.

b) La *méthode des tubes concentriques*, due à Dixon (2). Les constituants du mélange gazeux (le combustible d'une part; le comburant, dilué ou non, d'autre part) sont envoyés séparément par 2 tubes concentriques dans une enceinte chauffée. La température d'inflammation est déterminée comme dans la méthode précédente.

c) La *méthode de compression*, due à Nernst (3) et réalisée la première fois par Falk (4). Le mélange, à la température initiale T_0 et occupant un volume V_0 est comprimé adiabatiquement jusqu'au volume V. On détermine le rapport de compression $\frac{V_0}{V}$ juste nécessaire pour produire l'inflammation. La température d'inflammation est donnée par la formule $T = T_0 \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\gamma-1}$.

De ces trois méthodes nous avons choisi la première pour les raisons suivantes. La méthode de Dixon ne permet pas de déterminer la température d'inflammation d'un mélange de composition donnée. Dans la méthode de compression adiabatique on suppose

(1) MALLARD et LE CHATELIER, *C. R.*, 1880, t. **91**, p. 825.
(2) H. B. DIXON, *Journ. chem. Soc.*, 1909, t. **95**, p. 514.
(3) NERNST, *Traité de Chimie générale* (2), 1912, p. 302.
(4) FALK, *Ann. et Phys.* 1907, t, **24**, p. 480; et *J. Am Chem. Soc.*, 1906 t. **28**, p. 1517.

les gaz parfaits, et en outre il faudrait connaître des valeurs de plus exactes que celles dont on se sert habituellement. D'autre part les résultats obtenus varient d'une manière assez importante suivant l'appareil utilisé. Ainsi Dixon (5) en employant cette méthode et en utilisant 3 appareils différents a trouvé pour le même mélange (hydrogène-air à 20 0/0 d'hydrogène) des températures différant entre elles d'une cinquantaine de degrés.

Description sommaire de l'appareil (fig. 1).

Le mélange gazeux est préparé dans un gazomètre à eau A de 20 litres de capacité. A la sortie de cet appareil, les gaz peuvent être dirigés soit à travers un appareil D contenant de la ponce humide, soit à travers des groupes dessécheurs B et C, suivant que l'on désire avoir soit des gaz secs, soit des gaz contenant une quantité donnée de vapeur d'eau. Le dessiccation est obtenue par un passage très lent (300 cc. par heure) à travers trois laveurs horizontaux de Guichard B à acide sulfurique concentré, ayant chacun 60 cm. de longueur et ensuite à travers trois tubes C à anhydride phosphorique de même longueur. La dessiccation par l'acide sulfurique est telle, dans ces conditions, qu'après trois mois de fonctionnement (passage de 400 l. de gaz) l'anhydride phosphorique était encore intact sur presque toute la longueur.

Les gaz sont ensuite envoyés dans un gazomètre à mercure E de 2000 cc. de capacité. De là un robinet à 2 directions permet de les envoyer soit sur la cuve à mercure pour les analyser, soit dans le récipient de combustion R.

Pour obtenir un mélange contenant une quantité connue de vapeur d'eau, les gaz, après passage à travers l'appareil D porté à une température de 50 à 60° environ, arrivent dans le gazomètre à mercure E qui est placé dans un thermostat K contenant de l'eau. Cette eau est maintenue, à 1/10° de degré près, à une température déterminée comprise entre 12° et 45°. La constance de cette température est obtenue à l'aide d'un régulateur dilatométrique à toluène commandant le chauffage électrique (plaque chauffante H) à l'aide d'un relai électro-magnétique N. Les gaz sont ainsi maintenus pendant 12 h. à la température correspondant à la tension de vapeur d'eau que l'on désire réaliser.

Avant d'introduire, par le robinet I, les gaz dans le récipient de combustion R, on fait le vide dans celui-ci au moyen de la trompe double à vapeur de mercure T, fonctionnant sur le vide préliminaire de la pompe à huile (6) P.

Le récipient de combustion (généralement d'une capacité de 100 cc.), en verre pyrex ou en silice transparente, est situé dans un four à résistance électrique (nichrome) F. Ce récipient, entouré d'un manchon d'acier pour uniformiser la température, est muni de 2 tubulures. L'une (d'un diamètre intérieur de 8 mm.) sert à faire le vide au moyen de la trompe T. L'autre, capillaire ($1^{mm},5$), permet

(5) H. B. Dixon, *J. Chem. Soc.*, 1910, t. 97, 661.
(6) H. Weiss, *Ann. Chim.* 1923, t. 19, p. 237.

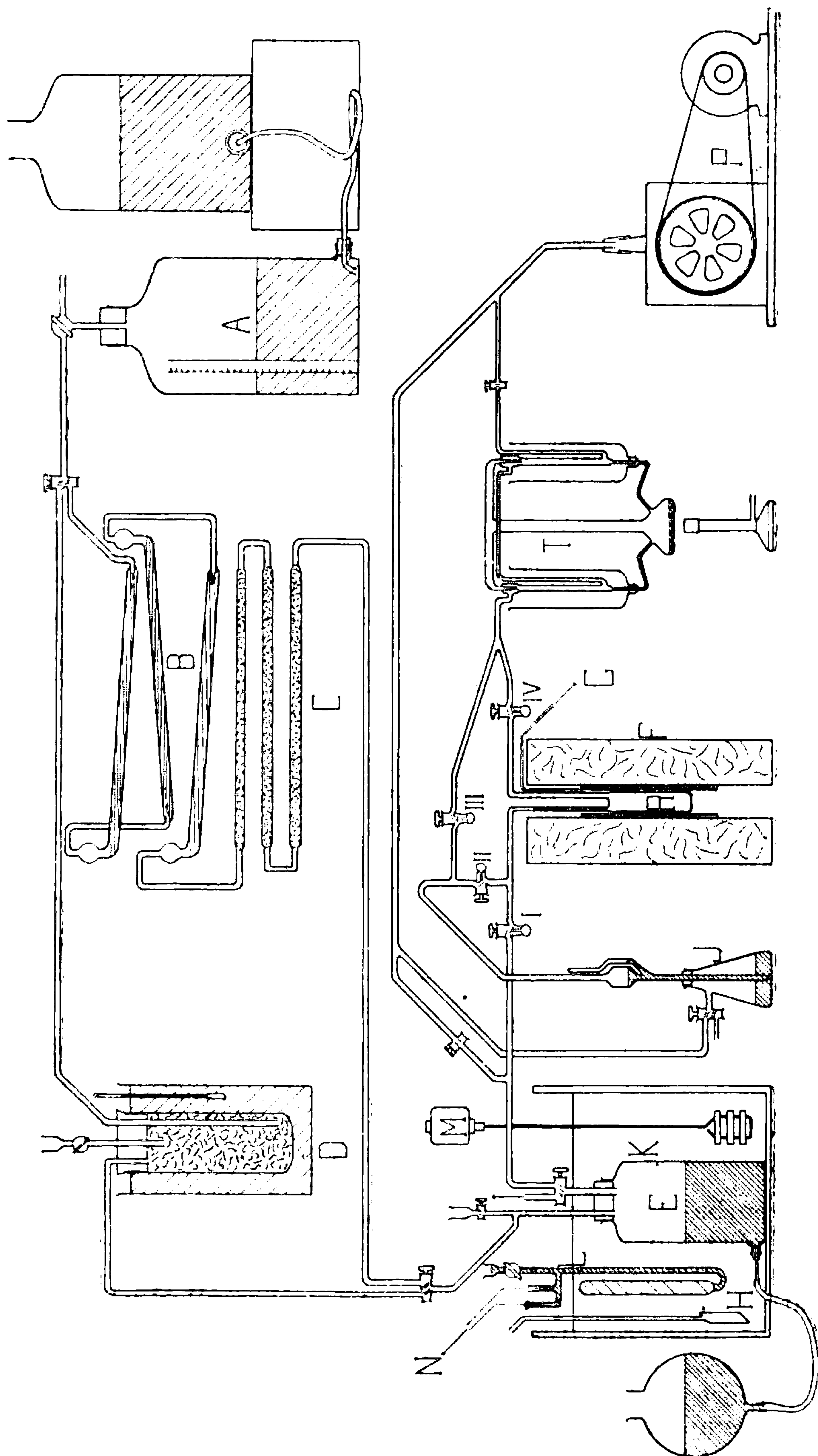


Fig. 1.

l'introduction du mélange combustible ; elle empêche la flamme de remonter vers le gazomètre E.

Les températures sont repérées à l'aide d'un couple Le Chatelier platine-platine rhodié (10 0/0) relié à un millivoltètre G. Pour déterminer la température d'inflammation du mélange étudié le four est porté à une température donnée; on fait le vide dans le récipient de combustion, puis on y envoie le mélange gazeux et l'on observe s'il se produit une flamme. Dans ce cas on abaisse la température du four et on recommence l'essai jusqu'à ce que l'on n'ait plus de flamme. Dans le cas où il ne s'est pas produit de flamme on opère de même, mais par températures croissantes, jusqu'à ce que l'on en ait une. Finalement on obtient deux températures : l'une supérieure pour laquelle on a toujours une flamme, l'autre inférieure pour laquelle on n'en a jamais. La moyenne entre ces deux températures — distantes de 4° environ — est considérée comme la température d'inflammation du mélange.

Mélanges à base d'hydrogène.

Dans le cas des mélanges hydrogène-air, les résultats de nos mesures sont portés sur le tableau I et sur la courbe I de la figure 2. La ligne supérieure du tableau indique la composition des mélanges (teneur volumétrique en hydrogène pour 100 volumes du mélange total); la ligne inférieure donne les températures d'inflammation correspondantes.

TABLEAU I.

H^2 0/0	10,10	14,30	19,90	24,30	29,70	35,85
t^o C.	456	460	462	465	468	471
H^2 0/0	42,90	47,20	58,80	68,85	79,40	90,45
t^o C.	475	477	482	496	514	540

La courbe correspondante (*courbe* I, *fig.* 2) est rectiligne entre 10 et 60 0/0 d'hydrogène; au delà elle s'incurve et les températures d'inflammation s'élèvent de plus en plus rapidement. On peut remarquer que la composition à partir de laquelle la température d'inflammation croît très rapidement, correspond sensiblement à la limite supérieure d'inflammabilité des mélanges hydrogène-air à la température ordinaire. Or, White (7) a montré que lorsqu'on élève la température initiale d'un mélange gazeux combustible, les limites sont reculées. Il a aussi trouvé que la limite supérieure d'inflammabilité des mélanges hydrogène-air, qui est aux environs de 70 0/0 d'hydrogène à la température ordinaire est, dans les

(7) A. G. White, *J. Chem. Soc.*, 1925, t. **127**, p. 672.

êmes conditions, reculée jusqu'à 81,5 0/0 à 400°. Nos expériences ont encore reculé cette limite, puisque nous avons obtenu (à 510°) l'inflammation d'un mélange à 90,45 0/0 d'hydrogène. Nous avons aussi remarqué que les mélanges à forte teneur en hydrogène (entre 80 et 90 0/0), qui étaient considérés comme incombustibles, donnent une flamme très brillante et toujours visible, quoique aux températures où l'on opérait pour de tels mélanges (500-550°) l'enceinte fût déjà rouge. Il faut noter que la combustion d'un mélange à 90 0/0 d'hydrogène correspond à la combustion de 6 0/0 seulement du mélange total (4 0/0 d'hydrogène). Pour les mélanges voi-

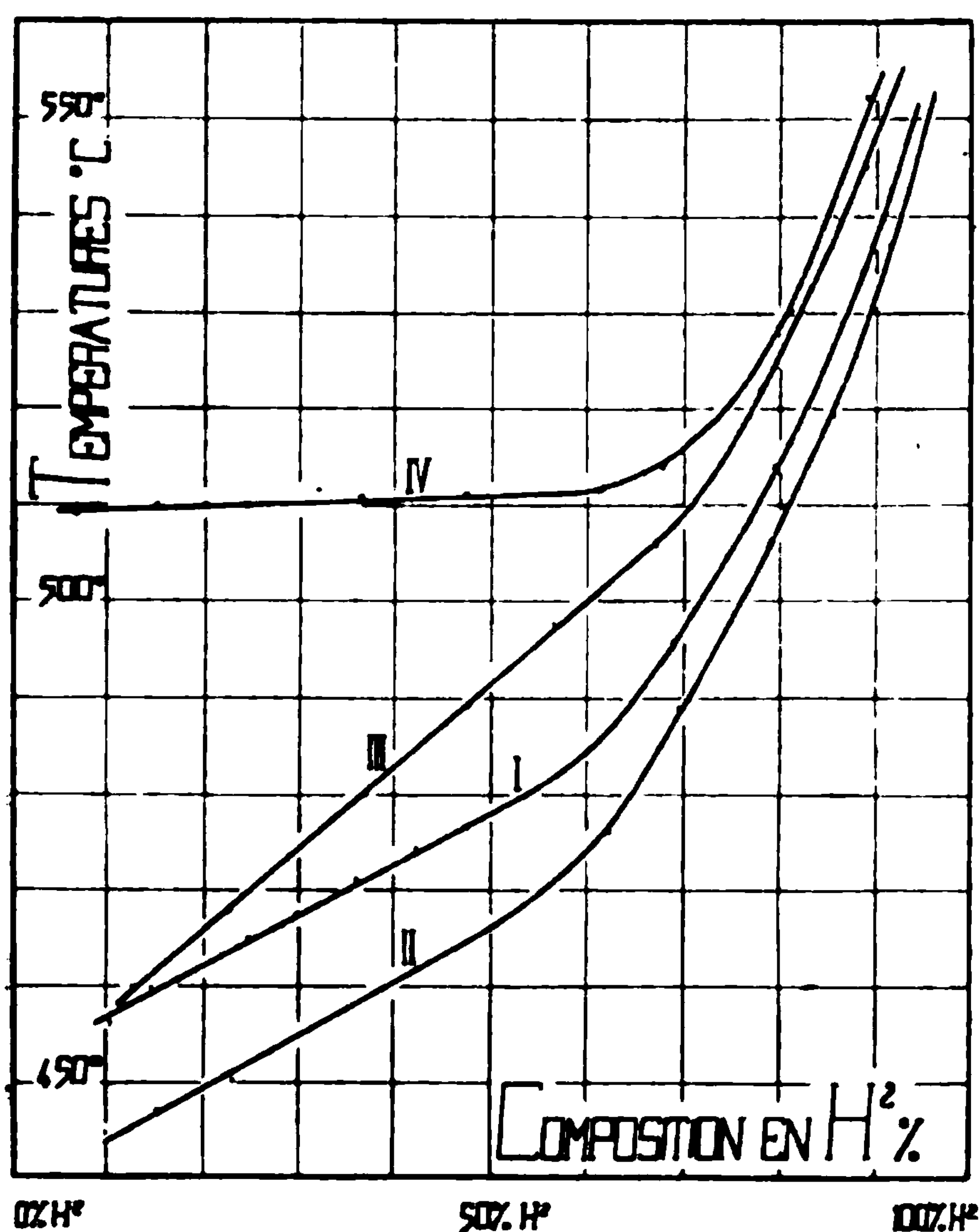


Fig. 2.

sins de la limite inférieure d'inflammabilité (environ 10 0/0 d'hydrogène) la flamme est très peu lumineuse, et difficilement visible, même dans l'obscurité.

Les chiffres précédents sont assez voisins de ceux qu'a trouvés Dixon (8) pour des mélanges d'*hydrogène et d'oxygène*, par la méthode de compression adiabatique, avec le dernier des appareils qu'il a employés. Ainsi pour le mélange à 20 0/0 d'hydrogène, il a d'abord trouvé 507°; avec un second appareil, a trouvé 472° et avec un troisième 458°. Or, il résulte des expériences de Mallard et Le Chatelier que l'addition au gaz tonnant d'un volume, même considérable d'azote, modifie peu ou point la température d'inflammation. Donc, nos expériences sur les mélanges hydrogène-air

(8) H. B. Dixon, *J. Chem. Soc.*, 1910, t. 97, p. 661.

concordent avec les dernières expériences de Dixon, sur les mélanges hydrogène-oxygène.

Mais il faut noter que nos chiffres sont inférieurs d'une centaine de degrés (ou même davantage) à quelques-uns de ceux donnés par les précédents auteurs. Ainsi pour le mélange $2H^2+O^2+4N^2$, Mallard et Le Chatelier (9) avaient trouvé 552-553°, alors que nos déterminations nous ont donné pour ce même mélange la température de 467°. Le Floch (10) dans ses recherches avec Taffanel avait trouvé 600° environ pour les mélanges compris entre 20 et 50 0/0 d'hydrogène; pour ces mêmes mélanges les chiffres que nous avons obtenus varient de 462 à 480°.

Pour expliquer ces divergences nous avons étudié l'influence du vide initial réalisé dans le récipient de combustion, sur la température d'inflammation. En effet, nos expériences étaient faites, comme nous l'avons dit, en réalisant un vide initial de $\frac{1}{10^4}$ millimètre de mercure, alors que les précédents auteurs se contentaient de faire le vide à la trompe à eau (pression, généralement non précisée, comprise entre 12 et 35 mm. de mercure).

Nous avons fait, pour diverses teneurs en hydrogène, deux séries de déterminations : 1° en laissant dans le récipient où avait lieu la combustion une certaine quantité de *gaz résiduels* de la combustion précédente; 2° en envoyant de l'*air* dans le récipient. Nous opérions de la manière suivante : Après avoir déterminé la température d'inflammation du mélange étudié (avec un vide initial de 10^{-4} mm. de mercure), on faisait dans le récipient un vide partiel de manière à réaliser une pression de gaz brûlés résiduels de 1/100, 1/20, 1 mm., etc. Puis on mesurait la température d'inflammation du mélange combustible que l'on envoyait dans le récipient de combustion contenant des gaz résiduels sous une des pressions ci-dessus. Dans le cas où l'on déterminait la température d'inflammation dans un récipient contenant de faibles quantités d'air (et non pas de gaz brûlés restant d'une combustion précédente), on réalisait une première fois dans l'appareil un vide de 1/10 de mm., puis on y envoyait de l'air, que l'on extrayait jusqu'à réaliser une pression de 1/10 de mm.; on recommençait cette opération une seconde fois, et après un nouveau remplissage d'air à la pression atmosphérique, on l'extrayait jusqu'à réaliser la pression désirée.

Le tableau II donne les résultats obtenus avec un mélange hydrogène-air à 50,40 0/0 d'hydrogène.

On voit très nettement, d'après les chiffres de ce tableau, que les gaz brûlés restant dans le récipient de combustion élèvent considérablement la température d'inflammation du mélange qu'on y introduit ensuite. Au contraire la présence d'air atmosphérique n'a qu'une faible influence.

(9) MALLARD et LE CHATELIER, *C. R.*, 1880, t. **91**, p. 825; *J. de Phys.*, 1882, t. 1, p. 173.

(10) TAFFANEL, et LE FLOCH, *C. R.*, 1913, t. **157**, p. 469. — LE FLOCH, *Revue Ind. Min.*, 1928, t. **175**, p. 143.

TABLEAU II.

Pression initiale (mm. Hg)	Température d'inflammation	
	Pression de gaz brulés	Pression d'air
$1/10^4$	478°	478°
$1/10^2$	485	480
1/10	494	482
1	505	483
10	519	485
20	538	489

Le tableau III montre encore l'influence de la présence de gaz brûlés résiduels sur la température d'inflammation de quelques autres mélanges hydrogène-air.

TABLEAU III.

Pression initiale (mm. Hg)	Température d'inflammation		
	18.10 0/0 H^2	37,95 0/0 H^2	68,60 0/0 H^2
$1/10^4$	462	472	493
$1/10^2$	469	477	500
1/10	483	486	511
1	496	499	524
10	510	516	542
20	»	537	554

Nous avons aussi fait quelques essais en réalisant la pression initiale dans le récipient de combustion, non plus avec de l'air provenant directement de l'atmosphère du laboratoire, mais avec de l'air au préalable desséché et débarrassé d'anhydride carbonique. Nous avons ainsi trouvé que la température d'inflammation d'un mélange à 48,35 0/0 d'hydrogène qui est de 476° dans le cas où la pression initiale est de $\frac{1}{10^4}$ mm. de mercure, est de 482° pour une pression initiale de 20 mm. de mercure dans le cas de l'air sec, 478° pour 10 mm. et 476° pour 1 mm. De même un mélange à 19,30 0/0 d'hydrogène s'enflamme à 462° après un vide de 10^{-4} mm., et à 468° si on a réalisé une pression d'air sec de 20 mm.

Des expériences précédentes, on doit conclure que la présence dans le récipient de combustion de *gaz brûlés* provenant d'une

combustion précédente élève très fortement la température d'inflammation du mélange gazeux. Cette élévation de la température est de plusieurs dizaines de degrés, alors que dans le cas de l'*air*, l'élévation correspondante n'est que de 10° environ. Il en résulte que la différence entre nos résultats et ceux des précédents expérimentateurs provient de ce que ceux-ci ne réalisaient pas un vide initial suffisamment poussé dans leur récipient de combustion.

Pour étudier l'influence de la présence de l'azote de l'air dans les mélanges *hydrogène-oxygène-azote*, nous avons fait un certain nombre d'expériences en faisant varier la teneur en azote de nos mélanges. Le tableau IV donne les températures d'inflammations d'un mélange contenant divers pourcentages d'hydrogène, le reste étant constitué par un mélange à volumes égaux d'oxygène et d'azote.

TABLEAU IV.

0/0 H^2..	9,70	15,20	23,50	31,50	46,40	62,40	69,65	85,60	94,35
t° C....	445	447	450	456	464	476	489	519	537

Les résultats sont portés sur la courbe II de la figure 2.

Après avoir étudié le mélange précédent, nous avons préparé divers mélanges d'hydrogène, d'oxygène et d'azote contenant 3 volumes d'azote pour 7 volumes d'oxygène. Malheureusement dans le cas de ces mélanges les vitesses de propagation de la flamme sont telles qu'il est impossible de refermer le robinet d'introduction des gaz avant que la flamme n'ait remonté la canalisation et ne soit parvenue au réservoir E qui explose. Trois explosions successives, malgré des précautions de plus en plus sérieuses (tube semi-capillaire de $1^{mm},5$ de diamètre et de 20 cm. de longueur, rouleau très serré de toile de cuivre, long de 12 cm. et placé dans la canalisation) ne nous ont pas permis de poursuivre les expériences sur de tels mélanges.

Nous avons alors fait des mesures sur des mélanges dans lesquels nous avons substitué l'azote du système air-hydrogène par un volume égal d'*argon* ou d'*anhydride carbonique*.

Avec l'argon les résultats obtenus sont portés dans le tableau V et courbe III (*fig.* 2).

TABLEAU V.

0/0 H^2......	12,55	22,45	37,00	47,75	56,05	67,00	77,90	89,40
t° C.........	460	468	480	489	498	506	522	545

On voit que ces chiffres sont relativement voisins de ceux obte-

nus avec l'azote (mélange hydrogène-air) puisque l'écart le plus grand est de 16° (mélange à 60 0/0 d'hydrogène s'enflammant à 500°).

Nous avons dans le cas de ces mélanges hydrogène-oxygène-argon (21 volumes d'oxygène pour 79 d'argon commercial, tenant environ 5 0/0 d'azote) étudié l'influence de la présence de faibles quantités de gaz brûlés restant d'une combustion précédente. Les chiffres obtenus dans le cas des mélanges à 15,70 0/0 d'hydrogène et à 38,0 0/0 d'hydrogène sont portés dans le tableau VI.

TABLEAU VI.

Pression initiale (mm. Hg)	Température d'inflammation	
	15,70 0/0 H^2	38,00 0/0 H^2
$1/10^4$	463	482
$1/10^2$	470	488
1/10	481	496
1	492	504
10	503	519
20	522	545

Des chiffres de ce tableau il faut conclure que dans le cas de ces mélanges, comme pour les mélanges hydrogène-air, la présence de gaz résiduels d'une combustion précédente, élève notablement la température d'inflammation.

Les températures d'inflammation du mélange *hydrogène-oxygène-anhydride-carbonique* (21 volumes d'oxygène pour 79 volumes d'anhydride carbonique sont donnés par le tableau VII et la courbe IV (*fig.* 2).

TABLEAU VII.

0/0 H^2....	6,80	14,90	20,05	24,55	31,85	36,50	47,60
t° C......	509	510	510	510	512	511	511
0/0 H^2....	54,55	61,50	67,85	73,90	81,85	89,20	
t° C......	513	511	514	519	530	552	

On voit que la présence d'anhydride carbonique, au lieu d'azote, modifie considérablement — pour les mélanges à faible teneur en hydrogène surtout — les températures d'inflammation. Dans le cas

de ces mélanges l'aspect de la flamme est différent de celui qu'elle a avec les mélanges avec l'argon ou l'azote; elle est violette au lieu d'être jaunâtre. Il faut en outre noter que l'on observe, après un grand nombre d'expériences, un dépôt léger de carbone sur les parois du récipient de combustion.

Nous avons encore pour ces mélanges étudié l'influence des gaz brûlés résiduels et celle de l'air. Les résultats sont donnés par le tableau VIII.

TABLEAU VIII.

Pression initiale (mm. Hg)	Température d'inflammation		
	Mélange à 39,70 0/0 H^2		Mélange à 17,55 0/0 H^2
	Pression de gaz brulés	Pression d'air	Pression de gaz brulés
$1/10^4$	514	514	512
$1/10^2$	517	514	517
1/10	523	515	522
1	527	517	525
10	533	521	531
20	540	525	538

On voit que, comme dans les cas précédents, les gaz résiduels élèvent la température dans de grandes proportions, mais moins cependant que pour les mélanges hydrogène-air.

Nous avons, pour un certain nombre des mélanges précédents, étudié l'influence du volume du récipient de combustion. Le tableau IX donne les résultats des mesures dans le cas de récipients de 100 cc. et de 25 cc.

TABLEAU IX.

Composition du mélange				Température d'inflammation	
H^2 0/0	O^2 0/0	N^2 0/0	CO^2 0/0	Récipient de 100^{cm^3}	Récipient de 25^{cm^3}
39,70	12,65		47,65	512	513
70,30	6,25		23,45	518	519
26,25	15,50	58,25		466	465
49,30	10,65	40,05		478	479
67,70	6,80	26,50		494	493

De ces chiffres on conclut que l'influence du volume du récipient est négligeable dans les conditions de nos expériences. Cette conclusion est différente de celle à laquelle sont parvenus Taffenel et

Le Floch. Mais ceux-ci décelaient la flamme par une méthode manométrique, sans aucun contrôle visuel. En outre leur récipient de combustion était relié au manomètre par un tube de large diamètre (2^{cm},5). Dans ces conditions, dans le cas des mélanges facilement inflammables, la flamme se transmettait au mélange gazeux contenu dans le manomètre. De la sorte ils enregistraient la combustion non pas lorsqu'elle se produisait dans le récipient de combustion seul, mais lorsqu'elle était parvenue au monomètre. Et d'ailleurs ils n'ont pas pu faire de déterminations au delà de la limite supérieure d'inflammabilité à la température ordinaire; dans ce cas la portion du mélange située dans le manomètre ne pouvait pas s'enflammer, ce qui confirme notre interprétation.

Mélanges oxyde de carbone-air.

Nous avons par la même méthode étudié la température d'inflammation des mélanges d'oxyde de carbone et d'air.

Les résultats que nous avons obtenus sont portés dans le tableau X et figure 3.

TABLEAU X.

CO 0/0	5,65	11,40	13,90	19,80	21,90	32,40	38,80
t° C	659	656	654	655	656	657	656
CO 0/0	42,45	54,35	62,75	64,00	75,10	86,45	92,90
t° C	657	665	675	677	687	709	727

La courbe des températures d'inflammation en fonction de la composition du mélange, présente un minimum aux environs de 20 0/0 d'oxyde de carbone.

Au delà de 50 0/0 elle croît de plus en plus rapidement.

Comme dans le cas de l'hydrogène, nous avons pu enflammer des mélanges tenant plus de 90 0/0 d'oxyde de carbone. Mais nous avons pu aussi enflammer des mélanges dont la teneur en oxyde de carbone est bien inférieure à la limite d'inflammabilité à la température ordinaire (16,3 0/0) et même à 400° (11,4 0/0). Le mélange le moins riche que nous ayons enflammé tient 5,65 0/0 d'oxyde de carbone.

Dans le cas de ces mélanges la flamme est beaucoup plus brillante qu'avec l'hydrogène. C'est ce qui nous a permis de faire des mesures dans le cas des mélanges à faible teneur en oxyde de carbone où l'enceinte du four est déjà rouge.

Lorsqu'on introduit le mélange dans le récipient de combustion, à une température suffisante pour qu'il y ait inflammation, celle-ci ne se produit pas aussitôt. Il y a une période pouvant aller jusqu'à

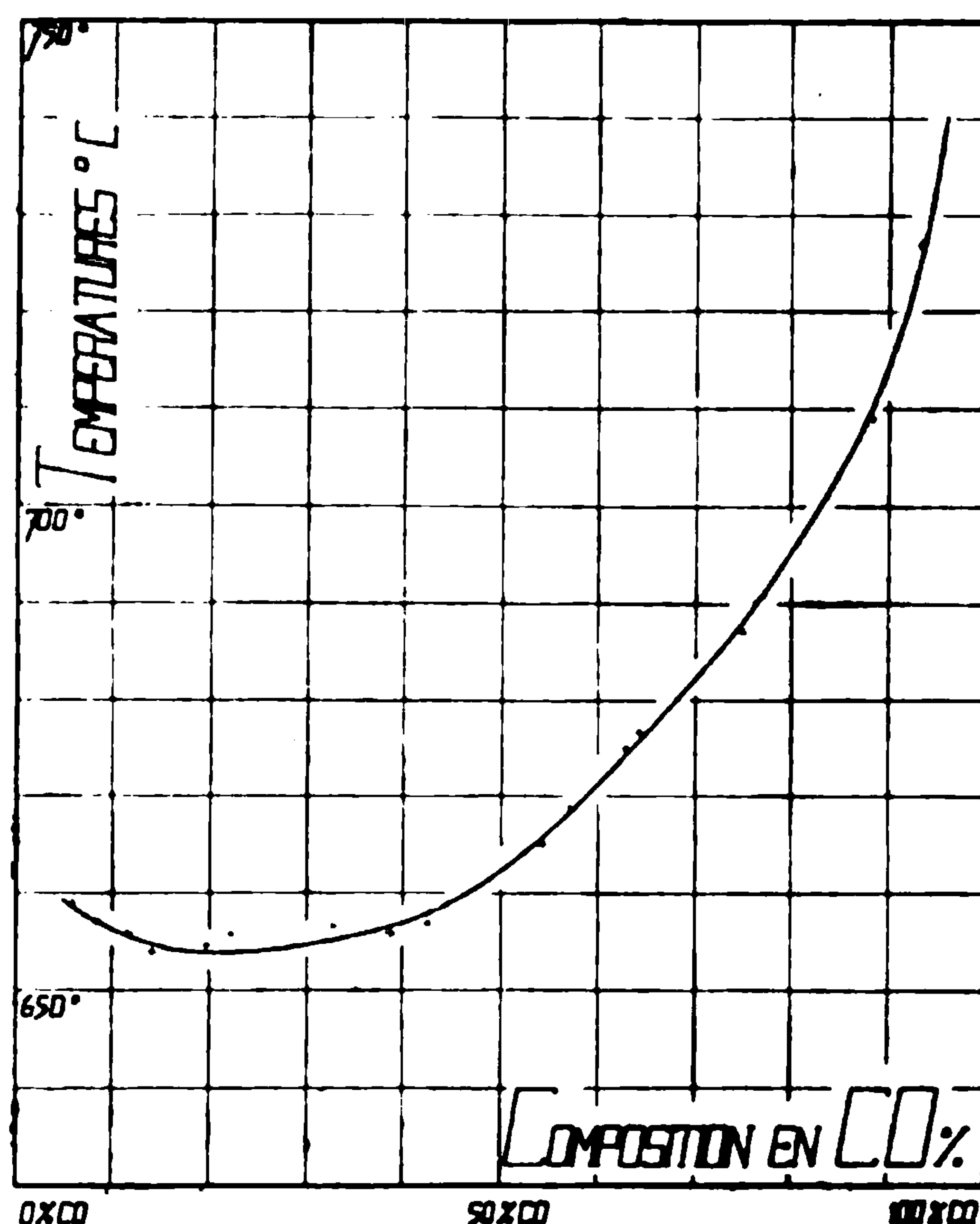


Fig. 3.

4 et 5 secondes pendant laquelle le mélange devient lumineux ; la luminosité, de couleur rouge violacé, croît jusqu'au moment où, brusquement l'inflammation se produit ; parfois elle se prolonge quelques secondes après la cessation de la flamme.

Si la température du récipient est inférieure à la température d'inflammation, la luminosité augmente d'abord, passe par un maximum au bout de quelques secondes et s'atténue peu à peu pour cesser après deux ou trois minutes suivant la composition du mélange. Ce phénomène se produit jusqu'à des températures inférieures d'une cinquantaine de degrés à la température d'inflammation du mélange. Il sera étudié plus complètement dans un prochain mémoire.

Nous avons étudié pour deux de ces mélanges l'influence d'une faible pression de gaz brûlés sur les températures d'inflammation. Les résultats obtenus sont résumés par le tableau XI.

TABLEAU XI.

Pression initiale (mm. Hg)	10^{-4}	10^{-2}	10^{-1}	1	10	20
22,10 0/0 CO	654	654	654	657	656	656° C
57,20 0/0 CO	669	669	668	669	666	668° C

une précipitation totale du potassium, ajouter un fort excès de liqueur au nitrate de cobalt.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons augmenté la concentration en potassium pour une quantité connue de sodium:

a) En ajoutant des volumes croissants de la solution titrée de chlorure de potassium à 10 cc. de la solution de nitrite de soude, sans addition de chlorure de sodium;

b) En mélangeant une solution contenant un poids connu de chlorure de potassium avec une solution fraîchement préparée à partir d'un poids déterminé de cobaltinitrite de sodium pur.

Par ce moyen, nous avons pu obtenir des précipités à partir de solutions ne contenant que 0,2 atome de sodium par atome de potassium.

Les échantillons ainsi préparés ont été lavés avec une solution à 30 0/0 d'acétate de sodium, ensuite à l'eau et à l'alcool à 95°, puis séchés à l'éther.

La solubilité, nulle dans l'éther, à peine sensible dans l'alcool pour des cristaux moyens, est appréciable dans l'eau et dépend du mode d'obtention du produit. Elle augmente avec la teneur en potassium de la solution du fait que cette teneur augmente la ténuité des cristaux: il faut probablement voir là une cause sérieuse d'erreurs dans un dosage du potassium par cette méthode lorsqu'on utilise, comme le prescrivent la plupart des auteurs, un ou plusieurs lavages à l'eau du précipité.

L'analyse a été conduite de la façon suivante:

Une quantité de sel comprise entre 0gr,5 et 1 gr. est pesée après séchage à l'étuve à 100-130°, puis décomposée par l'acide chlorhydrique à l'ébullition.

La solution obtenue est additionnée de sulfure d'ammonium après neutralisation par l'ammoniaque.

Le sulfure de cobalt, isolé sur un filtre sans cendres, est grillé à l'air, et le mélange d'oxydes obtenu, transformé en sulfate.

Le cobalt est pesé à l'état de sulfate anhydre.

La solution contenant les chlorures de potassium et sodium mélangés à du sulfure d'ammonium, est portée à l'ébullition après addition d'une quantité suffisante d'acide chlorhydrique pour décomposer le sulfure, filtrée et évaporée à sec.

Le résidu calciné avec précaution jusqu'à disparition des fumées de chlorure d'ammonium est débarrassé, par filtration, du résidu charbonneux apparu à la calcination.

La solution évaporée fournit un mélange de chlorures contenant le potassium et le sodium de l'échantillon d'analyse. Ce mélange est pesé. Le potassium y est dosé directement par la méthode au perchlorate de Schloësing-Wense.

Dans la deuxième partie, le sodium ne se trouvant plus qu'en proportion infime par rapport au potassium, nous l'avons dosé directement dans le filtrat alcoolique provenant de la séparation du potassium à l'acide perchlorique, par la méthode à l'uranyle de Blanchetière qu'ont modifiée Barber et Kolthoff (5).

(5) *Am. chem. Soc.*, 1928, t. 50, p. 1625.

Nous avons employé le réactif indiqué par ces auteurs, mélange filtré après repos de 24 heures des deux solutions suivantes :

A	Acétate d'urane à $2H^2O$.	10 gr	B	Acétate de zinc à $3H^2O$. 30 gr
	Acide acétique à 30 0/0.	6		Acide acétique à 30 0/0. 3
	Eau .... Q. S.	65		Eau .... Q. S. 65

Les précipités recueillis sur filtre de Gooch ont été lavés à l'alcool à 95°, saturé au préalable d'acétate d'uranyle-zinc-sodium, puis à l'éther et *séchés à 100°*.

Toutefois, les essais préalables faits avec une solution de chlorure de sodium $n/50$ obtenue par pesée directe, et contenant chacun 4mgr,6 de sodium, nous ont donné avec le coefficient indiqué par ces auteurs, une erreur constante voisine de + 2 0/0. Nous avons alors adopté le coefficient 0,01466 qui ne donne plus qu'une erreur moyenne inférieure à + 0,2 0/0 ainsi que l'indiquent les chiffres ci-après :

Poids des précipités recueillis en gr.	Poids de Na calculé avec le coefficient 0,01495	Erreur 0/0	Poids de Na calculé avec le coefficient 0,01466	Erreur 0/0
0,3136	4,69	+ 1,6	4,6	0
0,3129	4,68	+ 1,5	4,59	— 0,2
0,3148	4,7	+ 2,4	4,61	+ 0,2
0,3157	4,72	+ 2,6	4,63	+ 0,65

Composition du complexe lorsque la précipitation est faite avec un excès de sodium (Na/K > 21).

Les résultats obtenus dans la première partie de nos recherches sont consignés dans le tableau ci-après (p. 802).

Les nombres de ce tableau présentent, d'une analyse à l'autre, une constance remarquable. Rapportés à 100 gr. de composé, ils oscillent autour de :

17 pour le potassium
5,3 pour le sodium
13,3 pour le cobalt

Aux erreurs près, et en tenant compte de ce que le séchage des différents échantillons d'analyse a été fait à des températures pouvant présenter entre elles des différences de 20 à 30°, ce qui a eu pour effet de soustraire de l'eau en quantité variable, ces pourcentages s'accordent d'une manière très satisfaisante avec ceux donnés par Adie et Wood : K = 17,2 ; Na = 5,1 ; Co = 13, et répondant à la formule $[Co(NO^2)^6]K^2Na, H^2O$.

Par contre, ils s'écartent très nettement des résultats de Wür-

Volume de NaCl ajouté en cc....	0	10	20	23	30	40	50	60	70	100	120	150	160	180	200
Valeur du rapport Na/K dans la solution.....	21,8	41	60	66	79,5	98,4	117	137	156	213,5	252	309,5	335	411,5	501,5
Poids de K 0/0..	17,23	16,58	16,87	16,52	16,57	16,74	16,81	16,91	16,94	16,60	17	16,96	16,82	16,85	17,23
Poids de Na 0/0.	4,81	5	5,02	4,80	5,53	5,28	5,22	5,07	5,07	5,60	5,20	5,38	5,48	5,27	5,30
Valeur du rapport Na/K dans la molécule....	0,48	0,51	0,50	0,49	0,56	0,53	0,52	0,51	0,50	0,57	0,52	0,52	0,55	0,53	0,52
Poids de Co 0/0.	13,25	13,86	13,56	12,56	13,28	13,01	13,31	13,09	13,31	13,31	13,48	13,18	13,37	12,20	13,31
Poids de (NO^2 + H^2O) 0/0 par différence......	65	64,5	64,5	66,1	64,5	65	64,6	64,7	64,7	64,5	64,4	64,5	64,3	64,7	64,2

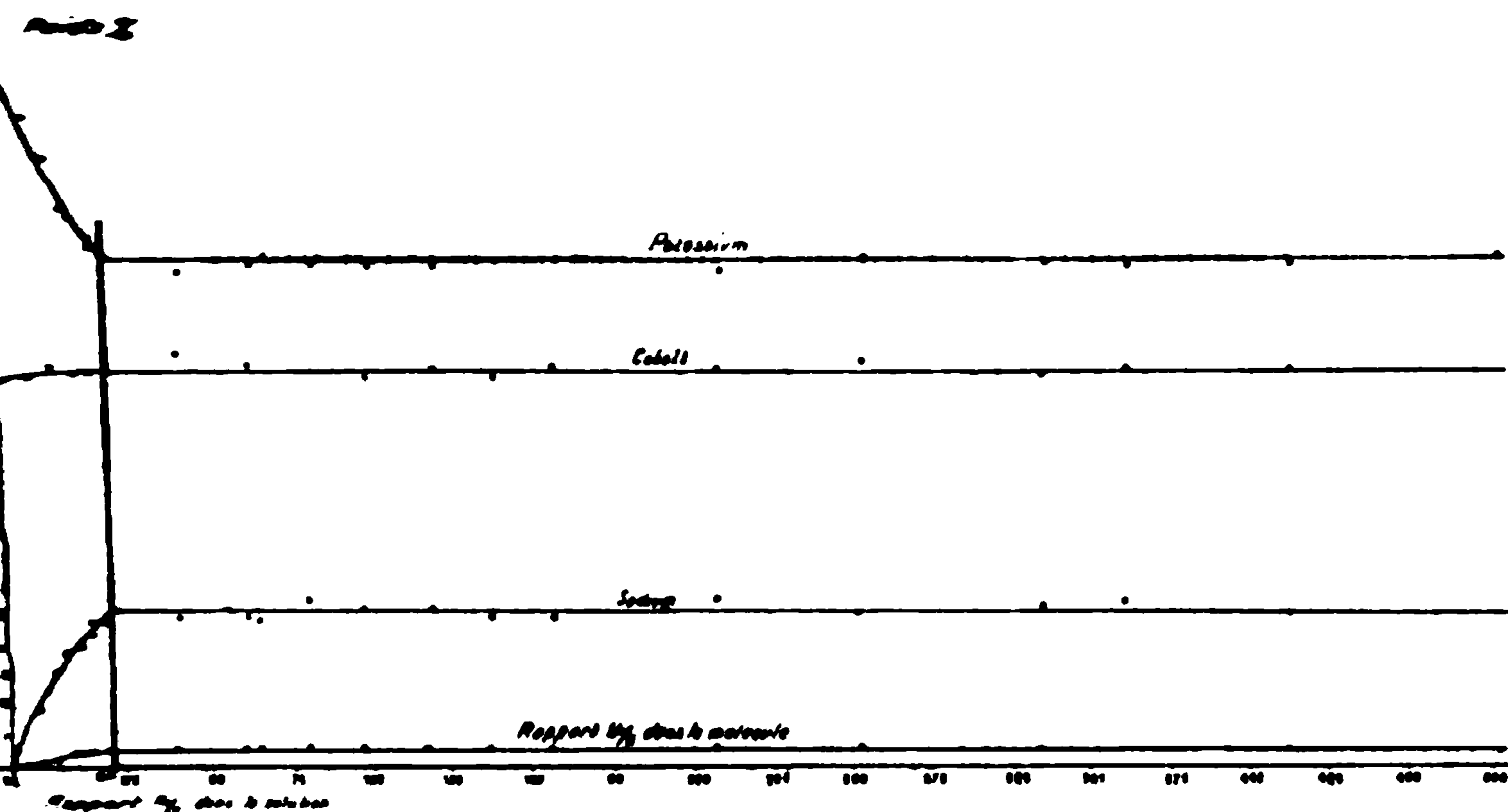


Fig. 1.

theim : poids de potassium compris entre 14,70 et 15,5 0/0, et poids de sodium atteignant 8,11 0/0.

La constance des poids de ces trois constituants permet d'affirmer que la composition du précipité est constante, à l'eau de combinaison près. La molécule renferme dans tous les cas 2 atomes de potassium et 1 de sodium avec 1 atome de cobalt trivalent.

La concentration en sels de sodium de la solution à partir de laquelle est obtenu le précipité, est, toutes choses restant égales par ailleurs, sans influence sur la composition de ce dernier.

Dans cette série d'essais, on a très sensiblement :

Poids du potassium combiné = poids de l'échantillon $\times$ 0,1720.

Le multiplicateur calculé par la formule d'Adie et Wood est 0,1718.

Celui qui correspond à la formule $[Co(NO^2)^6]K^{1,5}Na^{1,5}\, x\, H^2O$ donnée par Würtheim ne peut être supérieur à 0,1444.

Or, cet auteur donne comme coefficients déterminés par l'expérience 0,1978 et 0,1944 suivant la méthode de précipitation.

Nous avons calculé que le premier correspondait à la formule : $[Co(NO^2)^6]K^{2,225}Na^{0,775}H^2O$ ce qui est en désaccord avec nos expériences et la formule même donnée par cet auteur.

Il faut donc admettre pour expliquer ce fait : ou que la précipitation du potassium n'est pas quantitative, ou que les lavages ont dissout une quantité notable de précipité.

Cette dernière hypothèse est seule admissible.

Il apparaît dès lors la nécessité, dans un dosage gravimétrique du potassium par cette méthode, d'opérer dans des conditions toujours identiques pour avoir des résultats comparables, en particulier d'employer toujours la même quantité d'eau pour laver un précipité contenant une quantité déterminée de potassium.

Il est préférable d'opérer ces lavages comme l'ont indiqué Garola et Brown (6), avec une solution d'acide acétique à 10 0/0.

(6) *Ann. fals.*, 1917, t. 10, *p.* 572.

Ces auteurs obtiennent ainsi, en ne lavant qu'une fois à l'alcool à 95°, un coefficient 0,1720 qui s'accorde bien avec nos expériences. La formule qu'ils donnent est celle d'Adie et Wood.

Composition du complexe lorsque la précipitation est faite à partir de solutions présentant des rapports Na/K inférieurs à 25.

Le tableau suivant (p. 805) contient les résultats de la deuxième partie de notre étude.

Les colonnes marquées d'une astérisque correspondent à des précipitations au cobaltinitrite de soude faites à des températures inférieures à 100°.

On se rend immédiatement compte que la composition des échantillons analysés n'est pas constante.

Le pourcentage en sodium s'abaisse constamment au fur et à mesure que diminue la teneur en sodium de la solution.

Il y a dans ces conditions ($0 < Na/K < 25$) ; toute une série de complexes dans lesquels la quantité de sodium combiné varie de 0 aux environs de 5 0/0.

Les teneurs de ces corps en potassium et sodium varient régulièrement en fonction de la teneur en sodium de la solution, si on les produit à chaud par addition de sel de cobalt au mélange nitrite de soude et sel de potassium.

La variation est beaucoup moins régulière et la teneur en potassium moins élevée si la précipitation est faite par mélange d'une solution de chlorure de potassium et d'une solution de cobaltinitrite de sodium.

Ce fait tient à la température qu'on ne peut élever jusqu'à 100° sans décomposer partiellement le cobaltinitrite, et à l'impossibilité d'avoir pendant toute la durée de la réaction, une concentration uniforme de l'élément sodium.

Pour étudier l'influence de la température, nous avons effectué plusieurs précipitations de potassium avec du cobaltinitrite de sodium pur, à la température ordinaire. Les composés obtenus avec des rapports Na/K différents répondent tous à la formule :



$$[Co(NO^2)^6]K^2Na,\ H^2O$$

Nous avons fait bouillir l'un d'eux (obtenu avec un rapport Na/K égal à 5) avec une solution saturée de chlorure de potassium.

L'analyse du produit recueilli a donné les pourcentages suivants :

$$Co = 13,1 \qquad K = 18,82 \qquad Na = 4,16$$

Le composé primitif contenait :

$$Co = 13,02 \qquad K = 17,18 \qquad Na = 5,06$$

Le potassium s'est donc accumulé dans la molécule au dépens du sodium.

Nous avons répété l'expérience avec un sel obtenu par la méthode

Valeurs du rapport Na/K dans la solution	21,8	19,9	18,2	16,8	14,6	* 11,9	11	7,3	5	1,02	* 1	* 0,02
Poids du K 0/0	17,23	17,39	17,78	18,45	18,74	18,63	20,49	21,84	17,37	23,33	21,45	22,6
Poids de Na 0/0	4,81	4,88	4,41	4,09	3,88	3,40	3,21	1,95	5,05	0,25	1,16	0,34
Valeur du rapport Na/K dans la molécule	0,48	0,47	0,42	0,38	0,35	0,31	0,26	0,14	0,50	0,02	0,09	0,02
Poids de Co 0/0	13,25	13,19	13,35	13,27	13,41	14,45	13,52	13,17	13,02	13,02	14,16	13,87
Poids de ($NO^2 + H^2O$) par différence	65	64,5	64,5	64,2	64	63,5	62,8	63	64,5	63,4	60	58

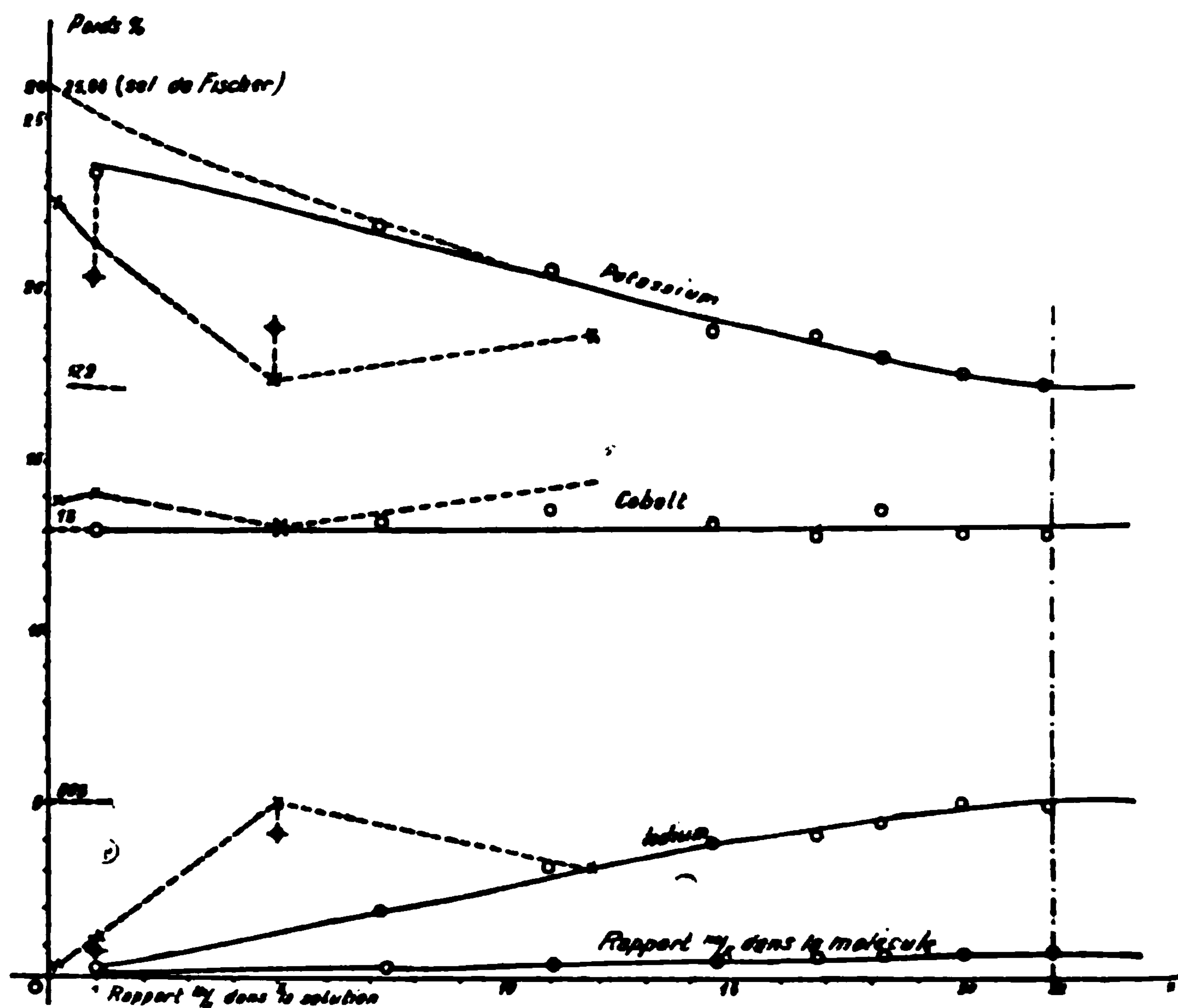


Fig. 2.

de Würtheim avec un rapport Na/K = 1,01 et contenant 23.23 0/0 de potassium avec 0,25 0/0 de sodium. Nous l'avons fait bouillir avec une solution saturée de chlorure de sodium.

Le produit de l'opération contenait pour cent :

$$Co = 13,31 \qquad K = 20,29 \qquad Na = 0,73$$

L'opération a eu pour résultat d'enrichir la molécule en sodium aux dépens du potassium primitivement combiné.

Il faut donc conclure de ces expériences :

1° Que la combinaison $[Co(NO^2)^6]K^2Na.H^2O$, est la plus stable de toutes celles qui peuvent prendre naissace dans la réaction;

2° Qu'un équilibre s'établit toujours entre la quantité d'alcalins entrant dans la combinaison au cobalt et celle qui reste dans la solution à partir de laquelle s'opère la précipitation.

En désignant par $\left(\frac{Na}{K}\right)_S \left(\frac{Na}{K}\right)_M$ les valeurs respectives du rapport Na/K dans la solution et dans la molécule du produit formé, il y a entre ces deux coefficients lorsque l'équilibre est atteint, une relation de la forme : $\left(\frac{Na}{K}\right)_M = f\left(\frac{Na}{K}\right)_S$, f étant un opérateur fixe.

Cet équilibre s'établit très lentement à froid et s'accélère à mesure que croît la température.

Valeur limite du rapport Na/K pour une composition constante.

L'allure des courbes traduisant les résultats précédents (composition des précipités en fonction du rapport Na/K de la solution

nous a amené à rechercher quelle était la valeur du rapport Na/K en deçà de laquelle on n'obtient plus un sel de composition constante ; autrement dit, la concentration minimum de la solution en sels de sodium correspondant, pour une quantité de potassium donnée, à une composition constante du précipité.

Dans ce but, nous avons analysé les sels obtenus à partir de solutions contenant respectivement 14,5 — 16,8 — 18,2 — 19,9 — atomes de sodium par atomes de potassium.

Nous avons trouvé que la composition du sel cesse d'être constante si le milieu de précipitation renferme moins de 22 atomes de sodium par atome de potassium.

Essai d'interprétation des résultats et application au dosage du potassium.

Würtheim a employé comme sel de cobalt, l'acétate.

Nous avons toujours employé le nitrate dans nos précipitations, et la différence entre nos résultats et les siens ne peut être attribuée qu'à ce fait.

Cependant, Adie et Wood ont aussi employé dans leurs expériences l'acétate de cobalt, et nos résultats, alors qu'ils infirment ceux de Würtheim, corroborent en tous points les leurs.

Nous avons calculé que les précipitations de Würtheim ont été faites dans des milieux contenant de 115 à 120 atomes de sodium par atome de potassium. A cette concentration, les sels que nous avons obtenus répondent à la formule $[Co(NO^2)^6]K^2Na.nH^2O$.

Si les choses se passent pour le rubidium comme pour le potassium, on doit arriver avec un grand excès de sodium en solution, à un cobaltinitrite de composition constante.

Dans ce cas, les échantillons d'analyse de Strecker et Diaz auraient été obtenus à partir de solutions de rubidium trop pauvres en sels de sodium.

Nous n'avons pas vérifié cette hypothèse.

Mais on peut néanmoins remarquer que la combinaison $RbNa^2[Co(NO^2)^6]$ à 1 ou 2 H^2O, admise par ces auteurs, ne peut au terme de nos expériences, avoir sa correspondante pour le potassium.

Nous n'avons en effet jamais trouvé un pourcentage qui donne au sodium un coefficient atteignant 1,5 dans la molécule, tandis que les pourcentages trouvés pour le potassium donnent à ce dernier un coefficient dépassant toujours 1,5.

Dans cet ordre d'idées, il faudrait envisager les combinaisons. $K^2Na[Co(NO^2)^6]$ et $K^3[Co(NO^2)^6]$ à 1 et 2 molécules d'eau, et admettre que la proportion de la seconde, nulle pour les fortes concentrations en sels de sodium, croît d'une manière continue à mesure que diminue le rapport Na/K, dans la solution, l'inverse se produisant en même temps pour la première.

La chaleur, du fait qu'elle permet d'atteindre rapidement l'équilibre schématisé par l'équation ci-dessus, favoriserait la formation de la combinaison sans sodium aux dépens de l'autre, ce qui expliquerait les différences observées sur deux précipitations faites à des

températures différentes avec un rapport Na/K constant, de même que les combinaisons obtenues à froid à partir du cobaltinitrite de sodium pur et répondant à la formule d'Adie et Wood quelle que soit la valeur du rapport Na/K.

Le potassium apparaît dès lors comme ayant vis-à-vis du cobaltinitrite de sodium, des propriétés intermédiaires entre celles du rubidium et du cœsium : le rubidium donnant suivant les conditions de précipitation un mélange variable des combinaisons $Rb^2Na[Co(NO^2)^6]$, 1 et 2 H^2O, et $RbNa^2[Co(NO^2)^6]$, 1 et 2 H^2O, dans lequel la première domine ; le cœsium donnant un mélange dont le principal constituant est $Cs^3[Co(NO^2)^6],H^2O$, et duquel s'éliminent rapidement avec la température, les combinaisons sodées.

Au point de vue analytique, il est avantageux de connaître la valeur du rapport Na/K à partir de laquelle la molécule du complexe cesse d'être constante : il est en effet facile, dès lors, de se fixer une teneur en sodium qui assure de bonnes conditions de précipitation (sel bien cristallisé, facile à recueillir, peu soluble au lavage) tout en donnant la certitude d'une composition constante d'un essai à l'autre, à l'eau de combinaison près.

Les concentrations les plus favorables sont celles pour lesquelles le rapport Na/K est compris entre 25 et 100.

Mais il est nécessaire dans tous les cas, pour un dosage de potassium par cette méthode, d'établir expérimentalement le coefficient de proportionnalité entre le poids du précipité récueilli et le poids du potassium qu'il contient.

CONCLUSION

En résume, il ressort comme conclusions de ces recherches :

1° Que le cobaltinitrite de potassium-sodium obtenu par la méthode Würtheim a une composition constante à partir d'une certaine teneur en sels de sodium de la solution qui le fournit ; il répond alors à la formule $[Co(NO^2)^6]K^2Na.nH^2O$ qui est celle donnée par Adie et Wood.

Cette concentration correspond à un rapport Na/K très voisin de 25.

2° Que la composition du complexe cesse d'être constante dès que la concentration en sels de sodium devient inférieure à la concentration limite $\left[\left(\frac{Na}{K}\right)_S = 22\right]$.

La molécule s'enrichit alors en potassium et s'appauvrit en sodium parallèlement à l'appauvrissement en sels de sodium de la solution qui fournit la combinaison.

La formule tend vers $[Co(NO^2)^6]K^3.nH^2O$ (sel de Fischer).

3° Que pour une teneur en sodium et en potassium donnée, on obtient des composés d'autant plus riches en potassium que la température à laquelle s'effectue la précipitation est plus élevée.

4° Que les résultats obtenus quant à la composition du complexe, corroborent ceux donnés par Adie et Wood. Ils infirment par contre dans tous les cas ceux donnés par Würtheim.

(Laboratoire d'Enseignement de la Chimie
à la Sorbonne. Juin 1929).

N° 105. — Sur la détermination de la constitution du citronnellol et du rhodinol par la méthode d'ozonisation quantitative. Réponse à M. Verley; par V. GRIGNARD et J. DŒUVRE.

(21.7.1929.)

Nous avons mis récemment au point une méthode d'ozonisation quantitative des groupements *méthylène* et *isopropylidène* dans les molécules organiques (1) par dosage, d'une part, de l'aldéhyde et de l'acide formiques et, d'autre part, de l'acétone, engendrés. Entre autres choses, nous avons appliqué cette méthode à l'étude de la constitution du citronnellol et du rhodinol de Barbier et Bouveault (2). Nous sommes arrivés, ainsi, à la conclusion que, contrairement à ce qu'on avait admis jusqu'à présent, le citronnellol avait la forme isopropylidénique (β), mais que le produit naturel ou préparé à partir du citronnellal était toujours mélangé d'environ 10 à 20 0/0 de l'isomère méthylénique (α). De plus, quand on soumet le citronnellol à l'action de certains agents à caractère acide, on provoque une transformation partielle de la forme β en α. C'est ce qui arrive précisément quand on traite le mélange naturel géraniol-*l*-citronnellol par le chlorure de benzoyle pour détruire le premier de ces corps, si bien que le citronnellol ainsi récupéré (rhodinol de Ph. Barbier et Bouveault) est un mélange en quantités presque égales des isomères α (environ 45 0/0) et β (environ 55 0/0).

Dès qu'il eut connaissance des procès-verbaux de la section lyonnaise de la Société chimique (3) relatant ces recherches, et avant même que fussent publiés les deux notes et le mémoire qui les exposent en détail, M. A. Verley se proposa de réfuter ce travail dans deux notes consécutives (4) auxquelles nous aurions pu répondre immédiatement. Nous avons tenu cependant à effectuer quelques expériences complémentaires qui confirment tout ce que nous avons déjà annoncé.

Les objections de M. Verley sont de deux sortes :

1° Le citronnellal et le rhodinal peuvent être isolés ou préparés comme des individus chimiques purs sans mélange d'isomères. La forme β est la seule qu'on puisse attribuer au rhodinal, donc la forme α appartient au citronnellal;

2° Les ozonides donnent lieu couramment à des phénomènes de transposition et il est impossible de les utiliser pour la détermination des constitutions.

Nous examinerons successivement ces deux points, en commençant par le second, afin d'établir tout de suite que l'ozonisation peut fournir une base solide à l'analyse des molécules.

(1) Grignard, Dœuvre et Escourrou, *C. R.*, 1923, t. **177**, p. 669. — Dœuvre, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. **45**, p. 140.

(2) Grignard et Dœuvre, *C. R.*, 1928, t. **187**, p. 270, 330. — Dœuvre, *Thèse doctorat*, Lyon, 1928.

(3) Grignard et Dœuvre, *Bull. Soc. chim.*, 1928, t. **43**, p. 428.

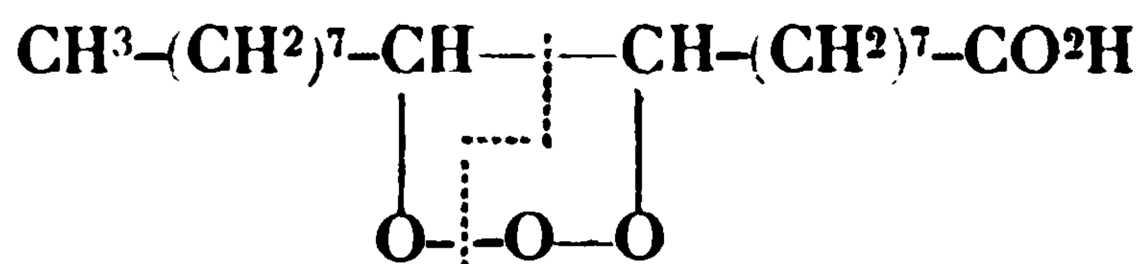
(4) Verley, *Bull. Soc. chim.*, 1928, t. **43**, p. 845, 854.

I. — *Sur la transposition des ozonides et la valeur de notre méthode d'ozonisation quantitative.*

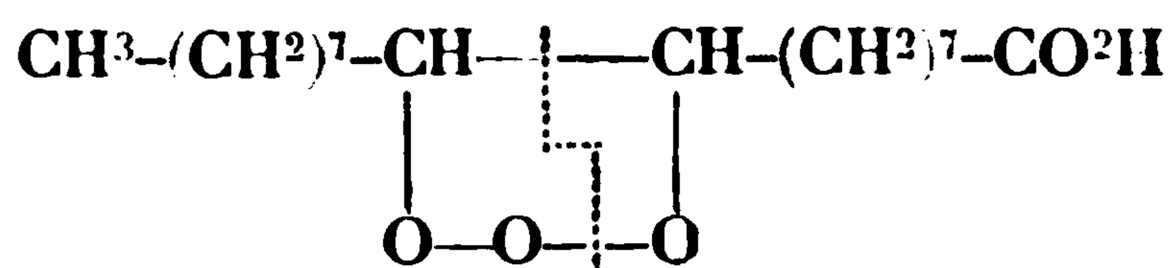
Dès 1924, M. Verley (5) a critiqué notre méthode d'ozonisation quantitative eu s'appuyant uniquement sur ses propres expériences. Dans sa dernière note (4), il ramène l'étude de l'ozonisation des doubles liaisons à trois cas.

Dans le premier cas, la position de la double liaison est privilégiée, tout se passe conformément à la théorie (isoeugénol, etc.), nous n'avons pas à nous y arrêter.

Dans le deuxième cas, la double liaison occupe une position indifférente; c'est le cas de l'acide oléique qui, à côté de la coupure normale en 9-10 (aldéhyde nonylique), donne aussi les aldéhydes en C^8 et C^{10}. L'auteur ne donnant pas de chiffres d'expériences, il est difficile de critiquer ses résultats, mais nous pouvons nous en rapporter sur ce point aux expériences de Harries et Franck (6) qui ont étudié le même corps. Ces auteurs considèrent que l'ozonide peut se couper de deux manières :



ou



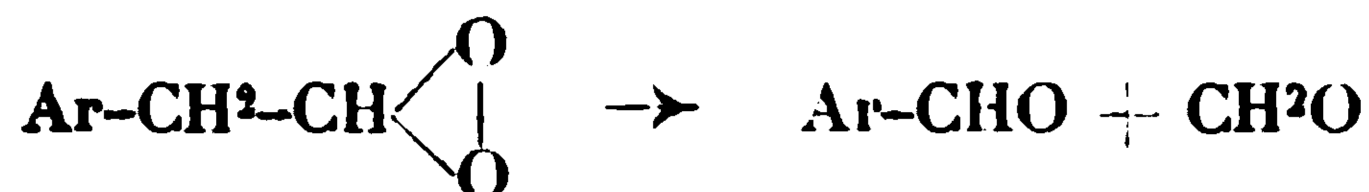
et qu'il peut ainsi se faire à la fois du peroxyde d'aldéhyde nonylique et du peroxyde du semialdéhyde azélaïque; mais cela ne change rien à la condensation en carbone des produits de coupure. Et, en effet, ils ont décomposé les ozonides, soit par l'acide acétique, soit par l'acide formique, et dosé, dans chaque cas, l'acide azélaïque et son semialdéhyde, l'aldéhyde et l'acide nonyiiques. Ils ont ainsi, dans les deux cas, retrouvé au total 88 0/0 de la matière première, sans rencontrer de produits anormaux. Si l'on tient compte de la faible quantité de matière mise en œuvre, on peut estimer qu'un rendement de 88 0/0 est pratiquement quantitatif.

Bien entendu, nous ne mettons nullement en doute la possibilité du raccourcissement de la chaîne dans un sens ou dans l'autre, mais c'est là un phénomène secondaire dû à la transposition du peroxyde, comme nous allons le retrouver dans le troisième cas envisagé par Verley.

Ce troisième cas est celui où l'ozonide est formé sur une double liaison voisine de la position privilégiée. « Alors la transposition ne peut pas être évitée et se produit toujours dans une certaine proportion. Ainsi, dit l'auteur, l'ozonide de l'eugénol se transpose, en partie, en ozonide de l'isoeugénol. »

(5) Verley, *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. **35**, p. 609, 1653.
(6) Harries et Franck, *Lieb. Ann.*, 1910, t. **374**, p. 356.

A cette affirmation, nous pouvons opposer les expériences de Harries et Haarmann (7) qui, en soumettant l'ozonide de l'eugénol à l'action réductrice du zinc et de l'acide acétique, ont obtenu *uniquement* de l'homovanilline. Et ils ont expliqué la production de vanilline, en l'absence de réducteur, par la formation d'un peroxyde d'homovanilline instable qui se transpose immédiatement en vanilline et CH^2O :



Nous avons tenu nous-mêmes à contrôler ces résultats et nous avons soumis 0gr,80 d'eugénol à l'ozonisation quantitative. Nous avons trouvé :

Formaldéhyde..........	25 0/0	131 0/0
Acide formique.........	106 0/0	

Ces résultats s'accordent tout à fait avec l'hypothèse des savants allemands. S'il y avait eu transposition partielle de l'ozonide, nous aurions eu, à la fois, formation d'éthanal et de méthanal, et par suite déficit de ce dernier. Ceci est indépendant bien entendu de l'éthanal provenant de la petite quantité, 4 à 6 0/0, d'isoeugénol qui existait normalement dans notre eugénol (voir *Thèse* Dœuvre, p. 36). L'excès de méthanal (ou d'acide formique) que nous trouvons prouve, au contraire, que la coupure s'est effectuée en deux temps, avec élimination d'un atome de carbone à chaque fois.

En tenant compte de la vanilline provenant de l'isoeugénol préexistant, nos résultats montrent que, dans les conditions où nous nous sommes placés, nous aurions trouvé environ 40 0/0 de vanilline. Nous sommes donc d'accord avec M. Verley sur le résultat final, mais non sur sa cause, et nous sommes avertis de l'anomalie par notre dosage lui-même.

Enfin, nous arrivons au cas que M. Verley considère comme « le plus typique », celui des groupements méthylène et isopropylidène dans les composés terpéniques. Notre contradicteur (8) admet avoir démontré que c'est la forme α (méthylénique) qui existe à l'état naturel, et il en conclut (p. 856) que l'ozonide de la forme α s'est transposé en celui de la forme β, dans la proportion de 50 0/0 dans les expériences de Harries (9) et de 80 0/0 dans les nôtres; « il paraît se former, dit-il, un équilibre qui donne toujours 80 0/0 de l'ozonide de la forme β et 20 0/0 de l'ozonide de la forme α. »

Un seul fait suffirait à démontrer l'inanité de cette affirmation.

(7) Harries et Haarmann, *D. ch. G.*, 1915, t. **48**, p. 32. — Harries et Adam (*Unters. üb. das Ozon*, Berlin, J. Springer, 1916, p. 388) ont obtenu, dans des conditions analogues, des réactions complètement normales sur le méthyleugénol et sur le safrol.

(8) Verley, *loc. cit.*, p. 853.

(9) Nous pensons qu'il est inutile de discuter la différence qui existe entre les proportions de Harries et les nôtres, elle tient uniquement, à notre avis, à la plus grande précision de notre technique analytique

Puisque nous opérons toujours dans les mêmes conditions, comment se fait-il qu'aussitôt que le citronnellol a été touché par des agents acides (HCl, C^6H^5COCl) cet équilibre se modifie immédiatement et tend vers 50 0/0 de chaque forme? C'est précisément ce qui distingue le citronnellol naturel du rhodinol de Barbier et Bouveault.

Mais il est bon, croyons-nous, pour n'avoir pas à revenir sur ces discussions de montrer que tous les faits connus s'accordent avec nos expériences et qu'il n'y a pas un seul fait, chimiquement établi, qui corrobore l'hypothèse de M. Verley. Celui-ci, en effet, n'apporte aucune expérience. « Beaucoup d'expériences, dit-il, sont venues confirmer notre conviction dans ce sens, mais comme elles résultent d'essais datant de plus de 30 années et qui, n'ayant pas été faits dans le but de publications scientifiques, n'ont pas été accompagnés d'analyses suffisamment précises, nous ne pouvons les citer comme exemple. »

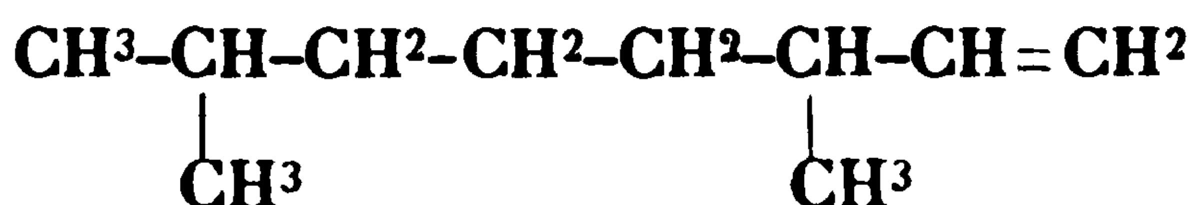
Mais ailleurs, heureusement, nous trouvons des faits expérimentaux.

Remarquons d'abord que, d'une manière générale, les oxydations en deux temps, par le permanganate dilué suivi de l'acide chromique, s'accordent avec nos résultats d'ozonisation (10). Les chimistes sont cependant d'accord pour reconnaître la sûreté de ce procédé de recherche des constitutions.

D'autre part des expériences ont été faites sur à peu près toutes les formes de chaînes méthyléniques dans lesquelles, d'après M. Verley, une transposition de l'ozonide est possible ou même probable.

Braun et Teuffert (11) ont ozonisé deux hydrocarbures :

1° Le diméthyl-2.6-octène-7



ne leur a donné que l'aldéhyde correspondant, le diméthyl-2.6-heptanal-7 avec un rendement de 50 0/0 seulement, il est vrai, mais si une transposition de l'ozonide avait conduit à la cétone (méthyl-2-heptanone-6), celle-ci n'aurait pu leur échapper.

2° L'éthyl octyléthylène dissymétrique $\begin{matrix}C^8H^{17}\\C^2H^5\end{matrix}{>}C=CH^2$ leur a donné l'éthyloctylcétone avec un rendement de 85 0/0.

Escourrou, en appliquant notre méthode d'ozonisation qu'il a contribué lui-même à mettre au point (1), a trouvé que le limonène naturel (12) contenait environ 80 0/0 de forme α (limonène) et 20 0/0 de forme β (terpinolène).

(10) J. Dœuvre, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. **45**, p. 140. Nous nous excusons d'être obligés de reprendre, ici, quelques-uns des arguments présentés dans cette note, mais cela est indispensable à la compréhension du sujet.
(11) Braun et Teuffert, *D. ch. G.*, 1929, t. **62**, p. 235.
(12) Escourrou, *Bull. Soc. chim.*, 1928, t. **43**, p. 1099.

S'il y a, comme le prétend M. Verley, transposition de l'ozonide α vers la forme β favorisée, on ne s'explique guère pourquoi le rapport est précisément l'inverse de celui que fournissent les chaînes terpéniques aliphatiques.

Grignard et Savard (13) ont trouvé, par ozonisation quantitative de la pulégone ordinaire, 15 à 18 0/0 de forme α. En agitant alors longuement cette pulégone avec du bisulfite de soude, ils ont séparé les deux formes et ont retrouvé précisément 16 à 18 0/0 d'isopulégone pure.

Savard (14), faisant ensuite réagir l'ozone sur les deux formes isolées à l'état pur, a trouvé pour la pulégone 100 0/0 de forme β et pour l'isopulégone 100 0/0 de forme α. De plus, en ozonisant des mélanges synthétiques de ces deux formes, Savard a retrouvé exactement les proportions introduites. Il n'y a donc ici aucune transposition ni dans un sens ni dans l'autre.

Mais en déshydratant par l'acide oxalique l'éthylpulégol, obtenu en partant de la pulégone β pure, il a obtenu (thèse, p. 139), très sensiblement quantités égales des deux formes α et β ; au contraire l'éthylisopulégol, préparé avec l'isopulégone α pure, donne uniquement naissance à la forme α. La transposition ne se produit donc que dans un seul sens β $\rightarrow$ α et c'est le sens inverse de celui indiqué par M. Verley.

Le même auteur a, en outre, confirmé très exactement les résultats précédents par l'étude des spectres d'absorption de ces corps et de leur mélange dans l'ultra-violet (15).

Nous avons, de notre côté, préparé l'isopulégol en chauffant le citronnellal avec l'anhydride acétique, à 160-180°, pendant 20 heures, puis saponifiant par la potasse alcoolique. L'ozonisation nous a donné 92 0/0 de forme α et seulement 3 0/0 de forme β, et encore cette petite quantité d'acétone provient-elle probablement d'une trace de citronnellal qui a échappé à l'isomérisation et que la distillation est impuissante à éliminer (thèse Dœuvre, p. 57). La formule habituellement admise se trouve ainsi confirmée et il n'y a, comme on voit, aucune raison de supposer que les 3 0/0 de forme β résultent d'une transposition de l'ozonide. Si la position β était, comme le prétend M. Verley, une position privilégiée, la transposition devrait se produire avec un ordre de grandeur tout différent.

Un autre exemple nous est fourni par l'ozonisation du nopinène. Brus et Peyresblauques (16) en soumettant ce corps à l'ozonisation quantitative ont obtenu 93 0/0 de formaldéhyde et acide formique. Cependant ici encore, en suivant la théorie de M. Verley, l'ozonide de la forme méthylénique aurait dû se transposer notablement en ozonide de l'α-pinène.

Enfin, nous avons tenu à examiner le cas des groupements méthylène et isopropylidène dans une chaîne aliphatique, c'est-à-

(13) Grignard et Savard, *C. R.*, 1925, t. **181**, p. 589; 1926, t. **182**, p. 422

(14) Savard, *Thèse doctorat*, Lyon, 1926, p. 122, 132, 133.

(15) Savard, *C. R.*, 1928, t. **186**, p. 1436; *Bull. Soc. chim.*, 1928, t. **43**, p. 524.

(16) Brus et Peyresblauques, *C. R.*, 1928, t. **187**, p. 984.

dire, précisément celui qui fait l'objet le pins immédiat de la présente controverse.

Nous avons, dans ce but, ozonisé le géraniolène. Cet hydrocarbure a été préparé en partant d'un citral rectifié, bouillant à 107-109° sous 12 mm.. et donnant, par notre méthode d'ozonisation, environ 90 0/0 de forme β (la seule dosable ici). L'aldéhyde a été oxydé par le nitrate d'argent en présence de baryte, suivant la méthode de Delépine et Bonnet (17). L'acide géranique ainsi obtenu a donné à l'ozonisation 93 0/0 d'acétone (forme β); le dosage de la forme α n'est pas possible parce que l'acide glyoxylique, $OCH-CO^2H$, recolore le réactif de Grosse-Bohle comme l'aldéhyde formique (18). Il a été distillé dans un courant d'hydrogène et nous a donné le géraniolène (19), bouillant à 141°,5-142°,5 sous 758 mm.;

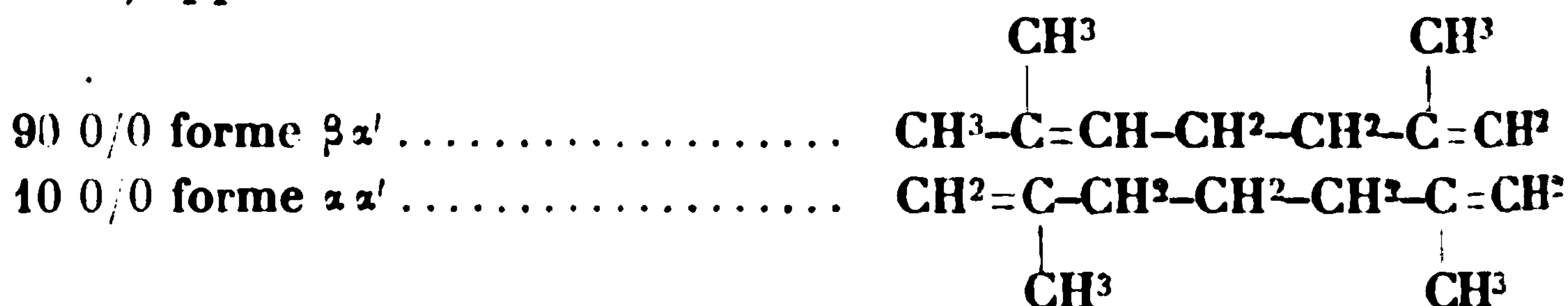
$$d\,\frac{19,2}{4} = 0,757, \quad n^{D}_{19,2} = 1,4400; \ \text{Rm. obs.} = 43,2, \ \text{Rm. calc.} = 42,83.$$

L'ozonisation quantitative, effectuée sur 1gr,22, a donné :

Aldéhyde formique......	48 0/0	105 0/0
Acide formique..........	57 0/0	
Acétone..................	84 0/0	

La solution d'ozonisation donnait la réaction du pyrrol due à la présence d'aldéhyde lévulique.

Ces résultats s'accordent parfaitement avec la formule que nous attribuons au géraniolène. Nous sommes conduits à admettre que les doubles liaisons du citral n'ont pas été modifiées sensiblement au cours de la préparation de l'hydrocarbure qui contient donc ainsi, approximativement :



On voit immédiatement que si l'hypothèse de M. Verley était exacte, l'ozonide α', donné par la double liaison 6, devrait se transposer abondamment en ozonide β et nous n'obtiendrions guère que de l'acétone. Il n'en est rien. Le rendement total de l'ozonisation est de 105 + 84 = 189 pour deux doubles liaisons, soit 94,5 0/0 pour chacune d'elles. Les 84 0/0 d'acétone sont donc fournis, uniquement, par la double liaison, 2, initiale (90 0/0 de forme β) et tout le reste par les 10 0/0 de forme α initiale et par la double liaison 6 qui manifeste ainsi sa position méthylénique dans la proportion d'à

(17) Delépine et Bonnet, *Bull. Soc. chim.*, 1909, t. 5, p. 883; Bouveault, *Bull. Soc. chim.*, 1909, t. 5, p. 842.

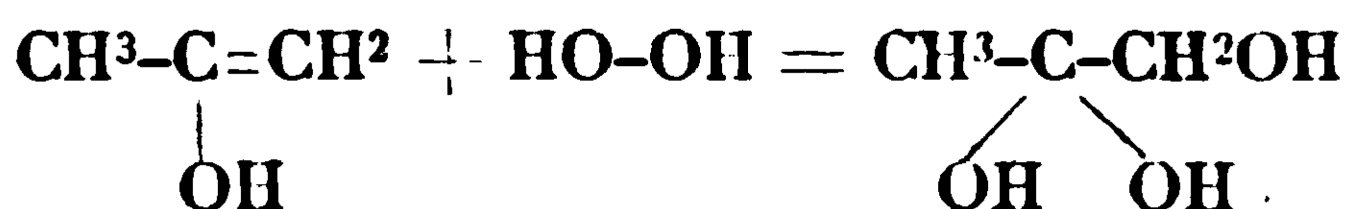
(18) Rosenthaler, *Der Nachweis org. Verbind.*, *Enke*, Stuttgart, 1914, p. 939.

(19) Tiemann et Semmler, *D. ch. G.*, 1893, t. 26, p. 2724; Auwers et Moosbrugger, *Lieb. Ann.*, 1912, t. 387, p. 184.

peu près 95 0/0, c'est-à-dire quantitativement au degré de précision de nos expériences.

Ainsi donc, nous avons passé en revue toutes les positions du groupement méthylénique pouvant se prêter à des transpositions de l'ozonide suivant les conceptions de M. Verley. Nous n'avons pu rencontrer un seul fait, chimiquement établi, dont l'explication nécessite l'hypothèse d'une transposition.

Dans un seul cas, ce mot a été prononcé. C'est à propos de l'ozonisation de l'acétal diméthylique du citronnellal par Harries et Comberg (20). Ces savants ont trouvé 2 à 3 0/0 d'acétol dont ils ont expliqué la formation par une transposition partielle de l'ozonide de la forme α. Ce résultat a déjà été discuté par l'un de nous (21). Il nous paraît plus logique d'admettre qu'une faible quantité d'acétone, provenant de la forme β, a pu subir l'action de l'eau oxygénée dans les conditions opératoires adoptées par les auteurs, par exemple :



Cependant, en opérant en milieu acétique comme nous l'avons fait, nous n'avons jamais constaté la production d'acétol.

En résumé, nous croyons pouvoir affirmer à nouveau qu'en suivant la technique indiquée en détail par J. Dœuvre, l'ozonisation des groupements méthylène et isopropylidène s'effectue normalement et que leur dosage est possible avec une erreur maxima de 5 0/0, sauf le cas de réactions accessoires dues à d'autres tronçons de la molécule considérée. Le recoupement au voisinage de 100 de la somme des deux formes α et β fournit d'ailleurs une précieuse indication sur la marche de l'ozonisation.

II. — *Constitution du citronnellol et du rhodinol.*

Il pourrait paraître suffisant, à présent, de mettre le chimiste en présence des faits expérimentaux que nous apporte l'ozonisation du citronnellol et du rhodinol. Nous l'avons fait antérieurement (2), mais comme M. Verley affirme avoir obtenu ces deux corps, ou tout au moins leurs aldéhydes, chacun à l'état d'entité chimique pure et qu'il invoque des critériums de pureté, nous nous trouvons dans l'obligation de discuter également la valeur de ces critériums.

A. *Constantes physiques.* — M. Verley (*loc. cit.*, p. 846) a préparé un citronnellal « rigoureusement pur » en partant de 3 kg. de citronnellal 90 0/0, et en passant par la combinaison bisulfitique. Le produit obtenu présente les constantes suivantes : $Eb_2 = 82°$, $d_{20}^{20} = 0,8682$, $n_D^{20} = 1,4534$, semicarbazone, F. 83°,5 (intégralement).

En outre, le Dr Meurisse, chef du laboratoire des Etablissements Verley, a déterminé une série d'indices de réfraction et de pouvoirs rotatoires pour les raies les plus usuelles.

(20) Harries et Comberg, *Ann. Chem.*, 1915, t. 410, p. 140.
(21) Dœuvre, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. 45, p. 151.

Les constantes ci-dessus sont, d'une manière générale, notablement plus élevées que toutes celles qui avaient été données antérieurement par les expérimentateurs les plus sérieux.

La critique qui en a été faite récemment par Waterman et Elsbach (22) nous dispense d'insister. Disons seulement qu'il est permis de craindre que le citronnellal de Verley soit souillé d'un peu d'isopulégol, produit de cyclisation facilement engendré en milieu acide.

Le rhodinal de Verley a été préparé en déshydratant l'hydroxycitronnellal par distillation dans le vide, sur de la terre d'infusoires. Les constantes données sont les suivantes : $Eb_2 = 83°$, $d_4^{20} = 0.8694$, $d_4^{0} = 0,8751$, plus quelques indices de réfractions et pouvoirs rotatoires.

Ici, également, il semble que les trois constantes ci-dessus soient trop élevées, et l'on peut songer encore à la présenee d'isopulégol. En outre, il existe une anomalie de densité, puisque l'auteur indique $d_4^{0} = 0,8751$, $d_4^{20} = 0,8694$, d'où $\frac{\Delta d}{\Delta t} = 0,00027$, alors que, dans toute cette série, ce coefficient est de l'ordre de 0,0009.

Cependant, il faut noter que Prins (23) a annoncé avoir réussi, par fractionnement et purification au bisulfite de soude, à séparer deux citronnellals :

Citronnellal I : Eb. 203-204°; $d_{14} = 0,880$; $n_D^{14} = 1,4614$; semicarbazone F. 85-86°.

Citronnellal II : Eb. 198-200°; $d_{14} = 0,874$; $n_D^{14} = 1,4548$; semicarbazone F. 82°,5-83°.

Prins attribue au citronnellal I la forme α et au citronnellal II la forme β. Les constantes de Prins sont du même ordre de grandeur que celles de Verley et peuvent inspirer les mêmes doutes.

B. *Courbe des indices.* — M. Verley a tracé cette courbe en fonction de $\frac{1}{n}$ et λ^2, ce qui n'est conforme à aucune des formules étudiées jusqu'à présent ; c'est n et $\frac{1}{\lambda^2}$ qu'il faut prendre comme coordonnées. Par exemple, en adoptant la formule de Cauchy simplifiée, en première approximation, par suppression des termes d'ordre supérieur, on a : $n = A + \frac{B}{\lambda^2}$.

M. le Dr Descamps, de l'Université de Bruxelles, qui a fait, sur un échantillon de citronnellal Verley (et uniquement sur ce corps, communication privée), les mesures d'indices de réfraction et de pouvoirs rotatoires, a bien voulu nous signaler une erreur de calcul sur l'indice de $\lambda = 5460,9$ (vert du mercure) qui est $n = 1,4557$ et non 1,4565, nous sommes heureux de pouvoir l'en remercier ici.

Avec cette correction, la courbe des indices, *dans le visible*, est, en effet, très sensiblement une droite. Mais si l'on a affaire à des liquides miscibles sans contraction, l'indice du mélange satisfait à la loi des mélanges et la même formule s'applique encore. Water-

(22) Waterman et Elsbach, *Bull. Soc. chim*, 1929, t. 45, p. 137.
(23) Prins, *Ch. Centralbl.*, 1917 (II), p. 678.

man et Elsbach (*loc. cit.*) signalent, comme exemple de ce fait, des observations faites sur l'huile de cassia. Nous pouvons en donner deux autres que nous avons trouvés dans les tables internationales de constantes (Ch. Marie).

Dans le volume 1, p. 98, nous trouvons pour le mélange : iodure d'éthyle 49,5 0/0, acétate d'éthyle 50,5 0/0, n_α (rouge H) = 1,40563; $n_D = 1,40822$; n_β (bleu H) = 1,41465, d'où l'on déduit pour les coefficients angulaires :

$$\frac{\Delta(n_D - n_\alpha)}{\Delta\left(\frac{1}{\lambda_D^2} - \frac{1}{\lambda_\alpha^2}\right)} = 0,0046 \qquad \frac{\Delta(n_\beta - n_\alpha)}{\Delta\left(\frac{1}{\lambda_\beta^2} - \frac{1}{\lambda_\alpha^2}\right)} = 0,0047$$

Dans le volume IV (1re partie), p. 369, nous avons trouvé de même, pour le mélange : butyrate d'éthyle 51 0/0, isobutyrate d'éthyle 49 0/0 $n_\alpha = 1,53863$; $n_D = 1,54403$; $n_\beta = 1,55768$, d'où l'on tire, pour les coefficients angulaires : K (D — α) = 0,0097; K(β — α) = 0,0099.

La courbe des indices ne peut donc fournir aucune indication sur la pureté du corps considéré.

Si cependant nous essayons de l'appliquer au rhodinal de Verley, pour lequel l'auteur déclare que « le graphique $\left(\frac{1}{n}, \lambda^2\right)$ donne une droite parfaitement rectiligne », nous trouvons, prenant les chiffres donnés, p. 852 (*loc. cit.*) :

$$\frac{\Delta n}{\Delta \frac{1}{\lambda^2}} \text{ (vert-jaune)} = 0,0092$$

$$\frac{\Delta n}{\Delta \frac{1}{\lambda^2}} \text{ (violet-jaune)} = 0,0055$$

Nous n'avons plus une droite et ce serait à M. Verley à nous en donner l'explication.

C. *Courbes des pouvoirs rotatoires.* — Dans ce cas, il nous suffit de nous en rapporter à Darmois lui-même, qui en exposant sa méthode (24), dit qu'on ne peut pas conclure sûrement à la présence d'un corps unique, même si l'on obtient une droite dans le spectre visible pour le graphique $\left(\frac{1}{\alpha}, \lambda^2\right)$. Il est nécessaire d'étudier également la dispersion rotatoire dans l'ultra-violet.

On connaît, en effet, des exemples où les courbes normales dans le visible, deviennent anormales dans l'ultra-violet et M. le Pr Timmermans a bien voulu nous signaler (ce dont nous le remercions vivement) que le Pr Lowry, lui-même, a dû corriger certaines affirmations sur la nature intime simple de quelques composés

(24) *Actualités de la Chimie contemporaine* (2), p. 300, Doin, Paris, 1924.

(acide borotartrique), lorsque les mesures ont été étendues, dans la suite, à l'ultra-violet.

Certes, en ce qui concerne le citronnellal de Verley, la courbe $\left(\frac{1}{\alpha}, \lambda^2\right)$ est sensiblement une droite entre le jaune sodium et le violet mercure, mais les mesures n'ayant été étendues à l'ultra-violet, nous ne pouvons pas en déduire, avec certitude, la conclusion qu'il s'agit d'un corps simple.

Si, pour le rhodinal, le graphique des indices n'est pas une droite d'après les chiffres mêmes de Verley, pour ce qui a trait à la dispersion rotatoire, l'auteur n'a donné aucune constante, de sorte que tout contrôle est impossible.

D. *Les semicarbazones.* — M. Verley indique qu'il a obtenu, pour son citronnellal, une semicarbazone unique fusible à 83°,5 et pour son rhodinal une semicarbazone, non moins unique, fusible à 75°,5. Le mélange des deux présente un léger abaissement du point de fusion : à 74-78° pour 2 p. de la première et 1 p. de la seconde et à 73° pour une p. de la première et 2 p. de la seconde.

Il nous paraît permis de faire à ces résultats et, probablement, à tous ceux des chimistes qui se sont occupés du citronnellal, une objection d'ordre général. Le citronnellal et le rhodinal sont des corps actifs et, indubitablement, plus ou moins racémisés. C'est ainsi que M. Verley a obtenu, d'une part, un citronnellal donnant $[\alpha]_D^{20} = +9°,19$ et a abouti, d'autre part, à un rhodinal pour lequel $[\alpha]_D^{20} = +1°,10$. Or, de nombreuses observations faites surtout par Rupe ont montré qu'une double liaison éloignée du carbone asymétrique n'a qu'une faible influence sur celui-ci. Il est donc tout à fait probable que le rhodinal de Verley a subi une importante racémisation au cours de sa préparation et, en outre, il y a lieu d'envisager la présence du racémique dans le citronnellal lui-même. Il faut donc considérer que, d'une manière générale, nous sommes en présence d'un mélange contenant les deux formes α et β, et, chacune d'elles, sous les deux états actif et racémique.

Aussi n'est-il pas surprenant que les points de fusion des semicarbazones, décrites jusqu'à présent, s'échelonnent sur une dizaine de degrés :

d-citronnellal, F. 85-86° (25); F. 84° (26); F. 83° (27); F. 80-81° (28); F. 78° (29).

l-citronnellal, F. 74° (30).

r-citronnellal, F. 80-81° (31); F. 78° (32).

(25) Prins, *Central Blatt*, 1917, (II), p. 678.

(26) Tiemann et Schmidt, *D. ch. G.*, 1897, t. 30, p. 34; 1898, t. 31, p. 3307 — Harries et Comberg, *Ann. Chem.*, 1915, t. 410, p. 40.

(27) Dupont et Labaune, *Ch. et Ind.*, 1927, t. 17, p. 907. — Prins, *loc. cit.*

(28) Ciamician et Silber, *D. ch. G.*, 1907, t. 40, p. 2423.

(29) Prins, *loc. cit.* — Glichitch et Naves, *Les Parfums de France*, 1929, t. 7, p. 116.

(30) B. Schimmel, avril 1903, p. 24.

(31) Escourrou, thèse de doctorat, Lyon, 1925, p. 59.

(32) *Les Parfums de France*, 1925, p. 72.

En outre, il y a lieu de mentionner les semicarbazones (F. 115° (33), F. 96° (34) des produits d'oxydation sulfochromique du *l*-rhodinol, en tenant compte, naturellement, des réserves imposées par ce mode opératoire pouvant donner lieu à des phénomènes d'isomérisation.

Nous avons repris l'étude du *d*-citronnellal de l'essence de citronnelle de Java et nous avons examiné, successivement, le citronnellal isolé par une soigneuse rectification et le même aldéhyde après purification par le bisulfite de soude.

1° *Citronnellal rectifié.* — Cet aldéhyde possédait les constantes suivantes : $Eb_{19} = 95\text{-}96°$; $d_4^{17,5} = 0,860$; $n_D^{17,5} = 1,4507$; $\alpha_D^{17} = +9°41'$ et donnait à l'ozonisation dans la pyridine (35), forme β 75 0/0, forme α 19 0/0.

Nous avons réussi à isoler une semicarbazone fondant à 83°,5 corr., comme celle de Verley, mais dans les eaux-mères, il restait une semicarbazone fusible à 80°,5-81°, et nous n'avons pu relever ce point. Le mélange des deux, à parties égales, fondait vers 82-83° ; il ne donnait donc aucune indication de deux produits distincts.

L'ozonisation de la première semicarbazone, en milieu hydroacétique, nous a donné : forme β = 88 0/0. On ne peut doser la forme α parce que l'acétate de mercure oxyde, avec dégagement de CO^2, le groupement CO des semicarbazones. On voit que la forme β a augmenté, ce qui peut tenir simplement à la disparition de quelques légères impuretés du citronellal et particulièrement de l'isopulégol.

La précision de notre méthode d'ozonisation quantitative est cependant suffisante pour nous interdire de considérer cette semicarbazone comme représentant une forme unique.

2° *Citronnellal purifié par SO^3NaH.* — L'aldéhyde, obtenu à partir du citronnellal rectifié et étudié précédemment, possédait, après une purification par SO^3NaH, les constantes suivantes (36) : $Eb_{24} = 102\text{-}103°$; $d_4^{17,5} = 0,8533$; $n_D^{17,5} = 1,4483$; $\alpha_D^{18} = +10°18$, et donnait à l'ozonisation : forme β = 86 0/0, forme α = 14 0/0. Ce citronnellal a permis d'obtenir une semicarbazone fondant à 83°,$5_{corr.}$ et indiquant par ozonisation : forme β = 88 0/0. L'étude des eaux mères

(33) Barbier et Bouveault, *C. R.*, 1896, t. **122**, p. 737.

(34) Tiemann et Schmidt, *D. ch. G.*, 1897, t. **30**, p. 36.

(35) La méthode d'ozonisation en milieu hydro-acétique (Dœuvre, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. **45**, p. 140) ne peut pas s'appliquer au citronnellal à cause de l'action de l'acide acétique sur cet aldéhyde (Grignard et Dœuvre, *C. R.*, 1928, t. **187**, p. 272). Pour obtenir des résultats convenables, il est nécessaire d'employer, comme solvant, la pyridine purifiée par MnO^4K ; il en résulte qu'au moment de la distillation de l'acétone une quantité importante de produits secondaires est entraînée par la pyridine. Cette base subit ensuite une oxydation très avancée lorsque le distillat acétonique est soumis à une nouvelle rectification en présence de MnO^4K acétique (Delépine, *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. **41**, p. 288).

(36) Pour ne pas allonger démesurément le présent mémoire, nous ferons connaître, dans une note ultérieure, un certain nombre de constantes physiques déterminées sur divers composés préparés au cours de cette étude

n'a pas été effectuée. Ces résultats, très voisins de ceux obtenus précédemment, montrent que l'action de SO^3NaH ne modifie pas, de façon sensible, la structure du citronnellal naturel.

Passons maintenant à l'étude du *d*-rhodinal. M. Verley a obtenu ce corps par déshydratation de l'hydroxycitronnellal, lequel lui aurait donné, à côté de pulégol (β-isopulégol), un aldéhyde aliphatique de forme unique qui ne peut être, dit-il. que la forme β.

Remarquons d'abord, que pour caractériser son pulégol (qu'il a préparé en oxydant son rhodinol pur par l'acide chromique), Verley l'a oxydé par le mélange chromique et transformé en une pulégone dont la semicarbazone recristallisée fond à 172° et qu'il considère comme ayant la forme β, tandis que le citronnellal conduirait de la même manière uniquement à l'α-isopulégol et à l'isopulégone. Mais si l'on examine les points de fusion donnés dans la littérature pour les semicarbazones des pulégones on trouve :

Pulégone-β : F. 168° (Wallach) (37).

Isopulégone-α active ; F. 172 à 174° (Wallach) ; F. 172° (Grignard et Savard (38).

Isopulégone inactive : F. 182-183° (Wallach).

Il semble résulter de ces chiffres que le prétendu β-pulégol de Verley est essentiellement constitué par de l'isopulégol-α et ainsi disparaît la différence caractéristique qu'il affirmait exister, du point de vue chimique, entre le citronnellol et le rhodinol.

D'autre part, le rhodinal isolé par Verley, au moyen du bisulfite. parait, comme nous l'avons déjà remarqué, joindre à un point d'ébullition sensiblement trop élevé, 83° sous 2 mm., une anomalie de densité.

Nous avons, de notre côté, essayé de préparer le *d*-rhodinal de Verley en partant de l'hydroxy-citronnellol. La déshydratation de ce corps doit se faire d'après la même règle que celle de l'hydroxycitronnellal et, par suite, suivant Verley, doit nous donner uniquement la forme β. Pour la comparaison nous avons, avec les mêmes matières premières, préparé le *d*-rhodinal Barbier et Bouveault (39).

A. M. Dégeorges de la Société Progil nous a gracieusement offert du *d*-citronnellal et du *d*-citronnellol obtenus, celui-ci par déshydratation de l'hydroxycitronnellol au moyen de l'acide phosphorique à 10 0/0, celui-là en déshydrogénant le précédent sur le cuivre réduit.

1° Le *d*-citronnellal Dégeorges avait les caractéristiques suivantes : $Eb_{12} = 90\text{-}91°$; $d_4^{16} = 0,855$; $n_D^{16} = 1,4494$; $\alpha_D^{15} = -10°22$. L'ozonisation quantitative a donné : forme α = 26 0/0, forme β = 70 0/0. Ce corps est donc plus riche en forme α que le produit naturel; ceci s'explique par l'influence de l'acide phosphorique. Par une série de cristallisations dans divers solvants (ligroïne légère. alcool, éther anhydre, benzène et mélange) nous avons pu séparer

(37) Wallach, *Lieb. Ann.*, 1909, t. **365**, p. 254.

(38) Grignard et Savard, *C. R.*, 1926, t. **182**, p. 422.

(39) Plusieurs Maisons ont bien voulu mettre à notre disposition des produits de leur fabrication qui nous ont permis de poursuivre cette étude, nous les prions de trouver ici l'expression de nos bien sincères remerciements.

deux semicarbazones irréductibles, fusibles à 77°,5 et 81°,5, Nous n'en avons pas fait l'ozonisation, mais il n'est pas douteux que les résultats auraient été parallèles à ceux fournis par le *l*-rhodinal que nous étudierons un peu plus loin.

2° Le *d*-citronnellol ($Eb_9 = 109°$) qui a fourni l'aldéhyde précédent a été traité par le chlorure de benzoyie, pendant 6 heures, à 140-160°, et a conduit à un *d*-rhodinol Barbier et Bouveault, présentant les caractéristiques suivantes : $Eb_9 = 109°$, $d_4^{15,6} = 0,8575$; $n_D^{15,6} = 1,4566$; $\alpha_D^{14} = +3°14'$.

L'ozonisation a indiqué : forme $\alpha = 36$ 0/0, forme $\beta = 64$ 0/0.

Il a été déshydrogéné catalytiquement sur Cu et a conduit à un *rhodinal* Barbier et Bouveault contenant 34 0/0 de forme α et 62 0/0 de forme β, c'est-à-dire que la catalyse n'a eu aucune influence sur les proportions relatives des deux formes. Les constantes de ce rhodinal étaient les suivantes : $Eb_8 = 82$-$83°$; $d_4^{16,2} = 0,856$; $n_D^{16,2} = 1,4481$; $\alpha_D^{17} = +10°14'$. Sa semicarbazone a pu être fractionnée en deux fractions irréductibles fondant respectivement à 78-78°,5 et à 76-76°,5.

La première a été seule ozonisée et a donné 67 0/0 de forme β, la forme α n'étant pas dosable sur les semicarbazones, comme nous l'avons déjà dit, néanmoins, nous avons trouvé 11 0/0 d'aldéhyde formique correspondant à une partie seulement de cette forme α. Les proportions relatives des deux formes semblent donc rester sensiblement les mêmes que dans le rhodinal lui-même.

B. La maison L. Givaudan et Cie de Paris a aimablement mis à notre disposition un échantillon de « rhodinol » commercial, qui est un mélange de géraniol et de *l*-citronnellol, obtenu en saponifiant l'essence de géranium par la potasse alcoolique et rectifiant.

Ce produit bouillait à 109-110° sous 9 mm. et. par action de C^6H^5COCl, nous avons pu en extraire 56 0/0 de rhodinol Barbier et Bouveault.

Le rhodinol Givaudan donnait à l'ozonisation 86 0/0 d'acétone (forme β) ; la forme α ne peut être dosée à cause du géraniol. En calculant sur 56 0/0 de citronnellol-rhodinol et 44 0/0 de géraniol, on déduit du dosage préeédent que, si le géraniol était à 100 0/0 de la forme β, le citronnellol devrait être à 75 0/0 de la même forme et si le géraniol contient seulement 90 0/0 de β, ce qui est plus près de la vérité, le citronnellol doit être à environ 83 0/0 de la même forme. La forme β est donc toujours nettement prédominante comme nous l'avions déjà montré.

Le *rhodinol* Barbier et Bouveault, obtenu, comme il a été dit, en partant du produit précédent possédait les constantes suivantes : $Eb_{10} = 110°$; $d_4^{19} = 0,857$; $n_D^{19} = 1,4562$; $\alpha_D^{17} = -1°18'$.

Son ozonisation a donné : forme $\alpha = 42$ 0/0, forme $\beta = 53$ 0/0.

Une ozonisation effectuée avec de l'ozone purifié, par barbotage dans NaOH à 5 0/0 puis dans SO^4H^2 concentré, pour éliminer l'oxozone a donné : forme $\alpha = 42$ 0/0, forme $\beta = 57$ 0/0. Et nous pouvons rappeler ici qu'un *l*-rhodinol, préparé antérieurement (40) à partir d'une essence de géranium, d'origine tout à fait différente,

(40) GRIGNARD et DŒUVRE, *C. R.*, 1928, t. 187, p. 330.

nous avait donné : forme $\alpha = 45$ 0/0, forme $\beta = 53$ 0/0, résultats qui témoignent de la régularité de la transformation et de la valeur de la méthode d'ozonisation.

Nous avons ensuite passé du rhodinol Givaudan et du rhodinol Barbier et Bouveault correspondant aux aldéhydes qui en résultent par déshydrogénation catalytique sur le cuivre réduit, vers 220°, sous 10 mm., selon la technique de Bouveault. Nous avons déjà montré précédemment que ce procédé n'a qu'une faible action sur la proportion relative des formes α et β.

Le rhodinol Givaudan donne naturellement un mélange de citral et de *l*-citronnellal, à côté d'alcools non déshydrogénés. Par une série de rectifications nous avons pu isoler une petite portion de *l-citronnellal* pur présentant les caractéristiques suivantes : $Eb_{10} =$ 85-87° ; $d_4^{18} = 0,856$; $n_D^{18} = 1,4499$; $\alpha_D^{16} = -4°,25'$ et dont l'ozonisation a donné : forme $\alpha = 20$ 0/0, forme $\beta = 85$ 0/0. On n'a pu en obtenir qu'une seule semicarbazone fondant invariablement à 80° et donnant à l'ozonisation 91 0/0 de forme β (α indosable).

D'autre part, le *l*-rhodinol Barbier et Bouveault, déshydrogéné de la même manière, a donné un *l-rhodinal* possédant les constantes suivantes : $Eb_{12} = 89\text{-}90°$; $d_4^{17} = 0,856$, $n_D^{17} = 1,4481$; $\alpha_D^{17} = -4°48'$. Son ozonisation a donné : forme $\alpha = 38$ 0/0, forme $\beta = 62$ 0/0. il y a eu cette fois, un léger retour vers la forme β, peut être par un peu de surchauffe du catalyseur de déshydrogénation.

Ce *l*-rhodinal a permis d'obtenir deux semicarbazones irréductibles fusibles, la moins soluble à 75°, la plus soluble à 64-65°.

La première (F. 75°) a donné à l'analyse : N 0/0 = 19,6. Calculé pour $C^{11}H^{21}ON^3$; N = 19,9 et à l'ozonisation 64 0/0 de forme β. La seconde (F. 64-65°) a donné : N 0/0 = 19,9 et 62 0/0 de forme β.

On voit que les proportions des formes α et β sont sensiblement les mêmes dans les deux semicarbazones. Mais si l'on détermine l'activité optique, on constate que pour la première, 2gr,05 de semicarbazone dissous dans 9 cc. d'éther ont donné sous 1 dm. $\alpha_D^{17} = -0°24'$; pour la deuxième, 2gr,45 dissous dans 9 cc. d'éther ont donné de même $\alpha_D^{17} = -0°3'$ c'est-à-dire pratiquement 0°.

Nous pouvons conclure de ces mesures que le fractionnement des semicarbazones du rhodinal ne se fait nullement dans le sens de la séparation des isomères α et β, mais dans le sens de la séparation du racémique et de la forme active.

Dans une publication récente (41), Glichitch et Naves ont déclaré qu'ils ne pouvaient prendre en considération les deux semicarbazones déjà décrites (42), parce que trop éloignées de toutes celles connues jusqu'à présent. Ils ont grandement tort, à notre avis, parce que ces semicarbazones ne sont comparables à aucune de celles antérieurement décrites.

Il semble, en effet, que les semicarbazones α et β, quand elles ont le même signe optique, soient capables de cristalliser ensemble en proportions variables, donnant des mélanges dont les points de fusion varient également. Les espèces pures auraient des points de

(41) Glichitch et Naves, *Les Parfums de France*, 1929, t. 7, p. 116.
(42) Grignard et Doeuvre, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. 45, p. 388.

fusion maxima, actuellement inconnus, qui s'abaisseraient par l'introduction progressive de l'autre constituant jusqu'à atteindre une sorte d'eutectique (43) dont nous ne serions sans doute pas très éloignés avec les semicarbazones que nous venons de décrire et qui correspondent respectivement aux complexes actif (gauche) et racémique pour une teneur d'environ 40 0/0 de forme α et 60 0/0 de forme β. Si cette hypothèse est exacte, elle explique la multiplicité des points de fusion observés. Elle permet aussi de se demander si, en dépit des anomalies présentées par les constantes physiques de ses produits, Prins n'a pas obtenu la semicarbazone (F. 85-86°) correspondant à la forme unique β. Le point de fusion indiqué est, en effet, le plus élevé obtenu jusqu'à ce jour, à partir d'un citronnellal naturel, en ne tenant pas compte des produits préparés par oxydation chromique du rhodinol.

Nous avons voulu, enfin, nous rendre compte si l'on pouvait faire passer le citronnellol de la forme β à la forme α en lui appliquant la méthode qui permet, quoique difficilement, de passer de la pulégone-β à l'isopulégone-α. Elle consiste (44) à traiter le bromhydrate de pulégone par le nitrate de plomb basique.

Nous sommes partis d'un *d*-citronnellol gracieusement offert par les laboratoires « Le Dauphin » à Bourgoin qui l'obtiennent en déshydratant l'hydroxycitronnellol préparé, lui-même, à partir du citronnellol de l'essence de citronnelle de Java. Le *d*-citronnellol ci-dessus présentait les constantes suivantes : $Eb_{10} = 110°$; $d_4^{15} = 0.858$; $\alpha_D^{15} = -2°46'$ et manifestait à l'ozonisation 28 0/0 de forme α et 70 0/0 de forme β.

50 gr. de ce citronnellal ont été transformés en acétate et celui-ci, dissous dans son volume d'acide acétique, a été saturé à 0° par HCl gazeux et sec. Après une nuit de repos, on isole le dérivé chloré, mais sans le rectifier pour éviter tout départ de HCl. On additionne cette chlorhydrine de 200 cc. de CH^3OH et de nitrate de plomb basique (obtenu à partir de 330 gr. de $(NO^3)^2Pb$ traité par NH^3). On fait bouillir pendant 5 heures, on distille une partie de l'alcool et on précipite par un excès d'eau. La rectification du liquide extrait est laborieuse et aboutit aux fractions suivantes sous une pression de 13 mm. : *a*) 119-121°, 7 gr. ; *b*) 121-140°, 6 gr. ; *c*) 139-141°, 13 gr. ; *d*) 141-143°, 13gr,5 ; *e*) 143-146°, 12 gr. ; résidu 5 gr.

La portion 119-121°, sous 13 mm., présente un indice de saponification de 269, la théorie pour l'acétate de citronnellyle étant 283. La saponification donne, en effet, un corps dont les constantes sont sensiblement celles du *d*-citronnellol : $Eb_{13} = 113-114°$; $d_4^{18} = 0,856$; $n_D^{19} = 1,4554$; indice de brome 100 0/0 ; allophanate F. 104°,5. L'ozonisation indique 38 0/0 de forme α et 60 0/0 de forme β.

Les portions supérieures de 139 à 146°, sous 13 mm., ne contien-

(43) Mc Kie, *Chem. Soc.*, 1921, t. **119**, p. 777) a indiqué un exemple de ces mélanges eutectiques dans le cas du benzoyleugénol et du benzoylisoeugénol.

(44) Harries et Roder, *D. ch. G.*, 1897, t. **30**, p. 23. — Savard, *Thèse Doctorat*, Lyon, 1926, p. 129.

nent pas de chlore et manifestent la présence d'un OH libre. La portion 143-146° a donné un indice de saponification de 241, la théorie pour l'acétate d'hydroxycitronnellyle étant 259. Ce corps n'a pas encore été décrit, mais comme la rectification n'est pas nette, peut être par suite d'un dédoublement partiel, nous n'avons pas déterminé ses constantes et nous avons saponifié l'ensemble des trois portions par KOH alcoolique. Nous avons obtenu un liquide assez visqueux et peu odorant, distillant sans grande netteté, entre 140-147° sous 13 mm., et qui doit être constitué essentiellement par de l'hydroxycitronnellol.

Nous l'avons soumis à la déshydratation par ébullition avec SO^4H^2 à 5 0/0, suivant le procédé de Barbier et Locquin (45) et nous avons isolé, après deux rectifications, une portion de cœur, $Eb_{11} = 110$-$112°$, d'odeur rosée, dont les constantes sont celles du *d*-citronnellol : $d_4^{19} = 0,854$; $n_D^{19,5} = 1,4553$; $[\alpha]_D^{19} = +3°,38$ (solution éthérée 50 0/0), allophanate F. 105° ; indice de brome = 102 0/0 et dont l'ozonisation a donné : forme $\alpha = 17$ 0/0, forme $\beta = 80$ 0/0.

Ces expériences montrent que la déshydratation de l'hydroxycitronnellol par les acides dilués (phosphorique, sulfurique) conduit à un citronnellol assez peu différent, par sa richesse en forme α, du produit naturel. Quand on déchlorhydrate, au contraire, la chlorhydrine de l'acétate d'hydroxycitronnellol par le nitrate basique de plomb, on aboutit à un rhodinol Barbier et Bouveault, voisin de celui que nous avons obtenu par action de C^6H^5COCl ou HCl sur le citronnellol. Et il est à noter, en outre, que le nitrate basique de plomb ne saponifie pas la fonction éther acétique.

Après toutes ces expériences, que reste-t-il des objections de M. Verley ? Nous avons vu constamment notre méthode d'ozonisation quantitative conduire aux résultats théoriquement prévus, et toutes les anomalies expliquées. Il ne peut être question d'un équilibre des ozonides α et β dans les composés citronnelliques ; bien au contraire nous voyons l'ozonisation traduire en chiffres l'évolution de la forme citronnellique à la forme rhodinique, c'est-à-dire de la forme β vers la forme α. Et les variations trouvées sur le citronnellol et le rhodinol se retrouvent presque identiques sur les aldéhydes correspondants et sur leurs semicarbazones.

Nous avons montré que les semicarbazones des formes α et β cristallisent ensemble en proportions variables et que ces mélanges ont des points de fusion, eux-mêmes variables, qui s'abaissent lentement jusque vers une sorte d'eutectique dont la composition n'est, sans doute, pas très éloignée de parties égales des deux formes. Le fractionnement semble se produire uniquement entre les racémiques, d'une part, et les composants actifs, d'autre part. Il est donc à peu près impossible de se servir des semicarbazones comme critériums de pureté. Au moins, faudrait-il connaître les points de fusion des semicarbazones α et β à l'état pur. M. Verley affirme, il est vrai, avoir isolé le citronnellal et le rhodinal à l'état pur. Mais nous avons vu que les preuves physico-chimiques qu'il invoque sont tout à fait insuffisantes. Quant à la semicarbazone du citron-

(45) Barbier et Locquin, *C. R.*, 1913, t. 157, p. 1114.

uellal fusible à 83°,5, nous avons montré qu'elle contient environ 88 0/0 de forme β et le reste, en forme α.

Pour le rhodinal Verley, nous ne pouvons être aussi affirmatifs puisque nous ne l'avons pas préparé, comme M. Verley, par déshydratation de l'hydroxycitronnellal. Mais nos recherches à partir de l'hydroxycitronnellol permettent de supposer que ce rhodinal Verley doit être un mélange des formes α et β.

Nous n'insistons pas sur les anomalies que présentent les constantes physiques et particulièrement la densité du citronnellal et du rhodinal Verley et qui ont déjà provoqué les plus expresses réserves.

Nos propositions antérieures subsistent donc intégralement ;

1° Le citronnellol naturel et les produits qui en dérivent sont constitués essentiellement par la forme β contenant 10 à 20 0/0 de forme α ;

2° Sous l'influence d'agents acides, la forme β évolue partiellement vers la forme α et on obtient ainsi le produit dénommé *rhodinol* par Barbier et Bouveault et dont la composition limite paraît tendre vers parties égales des formes α et β. Si donc l'on veut conserver ce nom à une entité chimique c'est à la forme α qu'il faut l'attribuer.

Pour terminer cette controverse déjà trop longue, il nous faut cependant répondre à une objection récente de Savard (46).

Celui-ci, en étudiant, dans le laboratoire de V. Henri, les courbes d'absorption ultra-violette de nos échantillons de citronnellol et de rhodinol Barbier et Bouveault, a constaté que ces courbes sont du type général de celle des alcools éthyléniques déjà étudiés, mais que le déplacement vers le rouge de la bande due à la double liaison, quand on passe du citronnellol au rhodinol, est contraire à notre affirmation d'après laquelle le citronnellol aurait la forme β et le rhodinol la forme α.

A la suite d'objections présentées par l'un de nous (47), Savard (48) s'est montré moins affirmatif et s'est borné à enregistrer le désaccord présenté par la méthode à l'ozone et la méthode spectrale en laissant au lecteur le soin d'interpréter.

Nous demandons la permission d'essayer, nous mêmes, cette interprétation. Nous sommes d'une part en présence de faits chimiques bien établis et contre lesquels il n'existe actuellement aucun fait chimiquement établi. Nous avons étudié un phénomène qui s'applique à une petite portion de la molécule et se reproduit constamment dans les conditions prévues, tandis que le phénomène spectral, malgré le dédoublement de la courbe est une résultante de toute la molécule et est par suite beaucoup plus complexe. Si le citronnellol répondait à la formule α comme semble l'indiquer, d'après Savard, la courbe d'absorption ultra-violette, il faudrait que l'ozonide se transposât presque intégralement puisque nous trouvons 85 0/0 de forme β. Et alors comment expliquer que cette

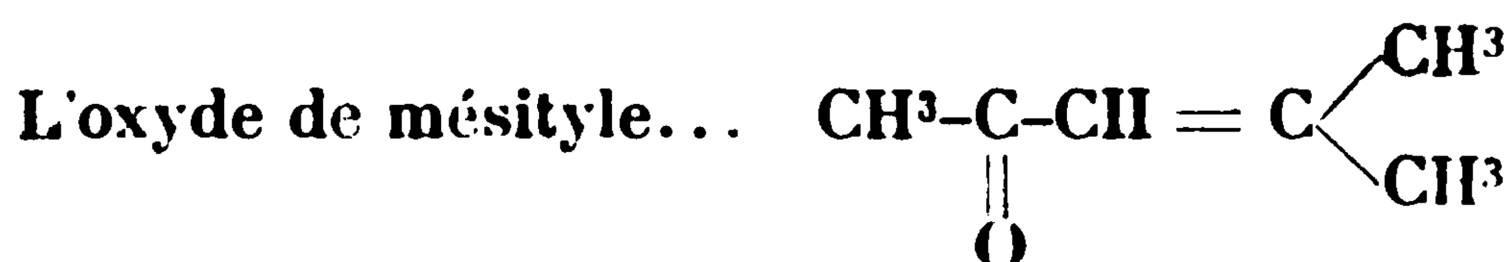
(46) Savard, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. **45**, p. 327.
(47) Dœuvre, *Bull. Soc. chim.*, 1929, **45**, p. 386.
(48) Savard, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. **45**, p. 379.

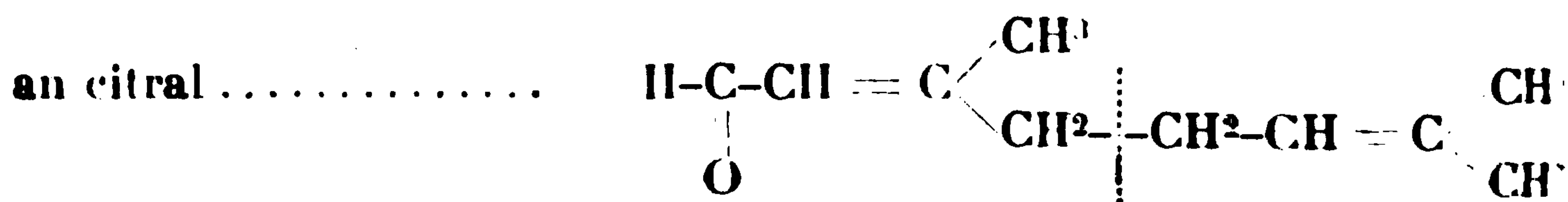
transposition ne se produise plus, à beaucoup près, dans les mêmes proportions lorsque nous avons affaire à un mélange des formes α et β (rhodinol Barbier et Bouveault) ?

Mais voyons dans quelle mesure l'application, qu'a faite Savard, de la loi de V. Henri peut être considérée comme légitime. D'après la deuxième partie de cette loi (49), si les chromophores sont éloignés les uns des autres dans la molécule, la position des bandes n'est pas modifiée, mais la valeur de l'absorption est augmentée. Or, en examinant les exemples donnés, on remarque que l'auteur n'a pas expérimenté au delà des positions relatives γ (1 — 3), et, déjà, à cette faible distance, il constate l'application de cette deuxième partie de sa loi.

Comment alors peut-on songer à l'étendre à des positions ε (1 — 6) ou ζ (1 — 7) sans qu'une étude systématique ait permis d'en vérifier la possibilité. Il est au contraire logique de penser qu'au delà des positions, 1 — 3, l'influence réciproque des deux groupements est pratiquement nulle.

Et, en effet, comparons parmi les cas étudiés par V. Henri :





on a pour le premier λ = 3135 Å et pour le second λ = 3220 Å. La différence, 85, est très sensiblement égale à celle observée, 82, quand on passe de l'acétone (λ = 2706 Å) à l'aldéhyde propylique (λ = 2788 Å). Donc le reste de la chaîne du citral et en particulier la double liaison terminale, qui est en 1 — 6 par rapport au carbonyle, n'a aucune influence appréciable sur la position de la bande d'absorption.

Si ces doubles liaisons très éloignées ont une influence sur l'absorption, c'est à titre individuel et sans interférence de l'autre groupement.

Il y aurait donc lieu, avant tout autre chose, d'étudier l'influence relative des groupements $(CH^3)^2C{=}C{<}$ et $CH^2{=}\overset{CH^3}{\overset{|}{C}}-$ sur l'absorption. Et il est très possible que les choses se passent, relativement, comme dans le cas des aldéhydes et des cétones, le groupement le plus voisin de l'extrémité de la chaîne donnant une bande d'absorption plus voisine du rouge.

S'il en était ainsi, les résultats de Savard seraient en parfait accord avec les nôtres.

(49) V. Henri, *Etudes de photochimie*, p. 174, Gauthier-Villars, Paris, 1919.

Sommaire.

Les auteurs montrent par une série d'exemples que l'hypothèse de la transposition des ozonides, émise par M. Verley, n'est appuyée par aucun fait chimiquement établi et que, bien au contraire, à part quelques réactions secondaires, que l'on peut éviter ou expliquer, les coupures par l'ozone se font conformément aux prévisions théoriques.

La courbe des indices ne peut déceler un mélange qui se fait sans contraction.

La courbe de dispersion rotatoire ne peut servir de critérium de pureté qu'à la condition d'en pousser l'étude jusque dans l'ultra-violet.

Les semicarbazones ne peuvent davantage être utilisées dans le même but, parce que ce sont des mélanges cristallisables en proportions variables des formes α et β, à la fois à l'état actif et à l'état racémique.

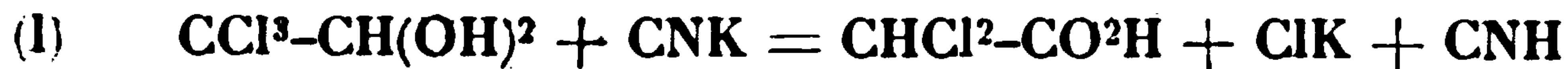
Enfin la loi de V. Henri, invoquée contre nos résultats par Savard, a été établie sur des composés fonctionnels à caractère éthylénique dans lesquels l'éloignement relatif des deux fonctions ne dépasse pas la position 1 — 3. On ne peut l'appliquer au delà. Il semble, au contraire, qu'à partir de cette position 1 — 3, les deux groupements reprennent leur individualité propre et il paraît alors possible d'expliquer les résultats de Savard conformément à ceux fournis par l'ozone.

(Laboratoire de chimie générale, Faculté des Sciences de Lyon).

N° 106. — Sur la préparation de l'acide dichloracétique; par M. Marcel DELÉPINE.

(25.7.1929.)

La préparation classique de l'acide dichloracétique *pur* repose sur la décomposition de l'hydrate de chloral par un cyanure alcalin. Cette curieuse réaction a été découverte par O. Wallach. En premier lieu (1), Wallach formula ainsi la réaction :



(I) $CCl^3\text{-}CH(OH)^2 + CNK = CHCl^2\text{-}CO^2H + ClK + CNH$

Faite sans ménagement avec des produits secs, cette réaction est dangereuse et incommode. Opère-t-on en présence de l'alcool, on obtient du dichloracétate d'éthyle, accompagné de cyanhydrine du chloral et de dichloracétate de potassium, d'après la réaction principale :



(II) $CCl^3\text{-}CHO + C^2H^5\text{-}OH + CNK = CHCl^2\text{-}CO^2C^2H^5 + ClK + CNH$

Pour passer à l'acide, on saponifie l'éther par la potasse et

(1) O. Wallach, *D. ch. G.*, 1872, t. 5, p. 256; 1873, t. 6, p. 114. — *Ann. der Chem.*, 1874, t. 173, p. 288.

décompose le sel de potassium par du gaz chlorhydrique sec (2). Le rendement de cette dernière opération est bon, mais celui du dichloracétate ou de son éther sont médiocres (3).

C'est pourquoi Wallach a proposé peu après le procédé qui est encore recommandé dans la dernière édition du traité de Beilstein (4). On fait bouillir 84 gr. de ferrocyanure de potassium avec 50 gr. de chloral hydraté dans 250 gr. d'eau; il se dégage de l'acide cyanhydrique; il se forme un volumineux précipité de ferrocyanure ferroso-potassique $[Fe(CN)^6]FeK^2$ qu'on sépare de temps à autre par filtration, la réaction devant être considérée comme terminée lorsqu'une nouvelle ébullition ne provoque plus de précipité. La liqueur claire est alors évaporée au bain-marie et traitée à plusieurs reprises par l'alcool bouillant pour dissoudre le dichloracétate de potassium. La solution alcoolique amenée à sec donne le sel qu'on décompose par le gaz chlorhydrique. Ou bien on la change en éther, etc. Les rendements ne dépassent guère 64 0/0 de la théorie.

Dans ce cas, Wallach formule la réaction :



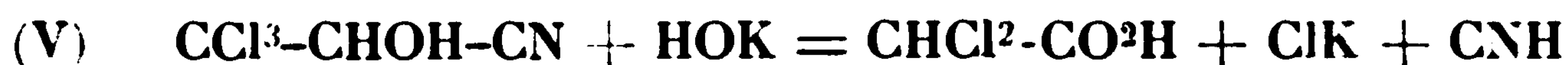
$$\text{(III)}\quad 2Fe(CN)^6K^4 + 3CCl^3\text{-}CH(OH)^2 = [Fe(CN^6]FeK^2 + 3CHCl^2\text{-}CO^2K + 3ClK + 6CNH$$

C'est-à-dire qu'on utilise deux molécules de cyanure alcalin empruntées au ferrocyanure: on aurait alors au lieu de (I), l'équation (IV) :



$$\text{(IV)}\quad CCl^3\text{-}CH(OH)^2 + 2CNK = CHCl^2\text{-}CO^2K + ClK + 2CNH$$

Wallach a discuté la réaction de formation de l'acide dichloracétique et a démontré que le cyanhydrate de chloral y joue un rôle prépondérant. Il écrit alors :



$$\text{(V)}\quad CCl^3\text{-}CHOH\text{-}CN + HOK = CHCl^2\text{-}CO^2H + ClK + CNH$$

Effectivement, en décomposant de la cyanhydrine du chloral par une molécule de potasse en présence d'alcool absolu. il obtient du dichloracétate d'éthyle (à côté d'une quantité appréciable de dichloracétate de potassium).

Il admet aussi que le cyanure alcalin peut arracher ClH au chloral et le transformer en $CCl^2 : CO$ qui fixe CNH pour donner du cyanure de dichloracétyle que l'eau décompose en acide dichloracétique et acide cyanhydrique :



$$\text{(VI)}\quad CCl^2{=}CO + CNH = CHCl^2\text{-}CO\text{-}CN \rightarrow CHCl^2\text{-}CO^2H + CNH$$

Enfin, dans un autre mémoire (5), Wallach a bien insisté sur le

(2) O. Wallach, *D. ch. G.*, 1876, t. **9**, p. 1212.

(3) Tout récemment, MM. Chattaway et Irving (*Chem. Soc.*, mai 1929, p. 1038) ont précisé les conditions exactes dans lesquelles on peut atteindre un rendement de 88 0/0 en dichloracétate d'éthyle.

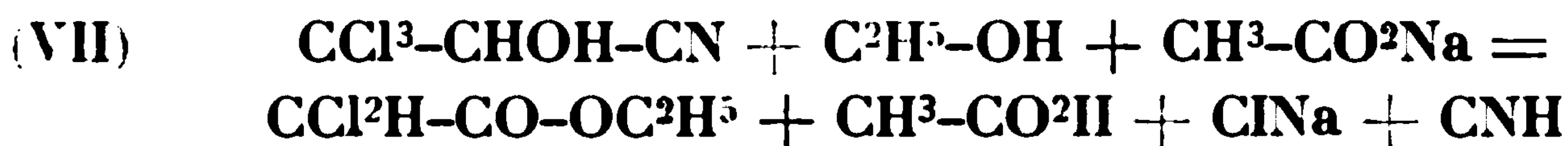
(4) O. Wallach, *D. ch. G.*, 1875, t. 8, p. 1328; 1877, t. **10**, p. 1525.

(5) O. Wallach, *D. ch. G.*, 1877, t. **10**, p. 2120.

rôle de contact de l'acide cyanhydrique; si dans les réactions I ou II, on met peu de cyanure et si on neutralise l'acide cyanhydrique avec de l'alcali libre, on reforme du cyanure et le processus recommence de nouveau (naturellement, l'acide dichloracétique se neutralise avant l'acide cyanhydrique).

Mais si on parcourt les recherches de Wallach, on voit qu'il opère toujours en présence d'alcool pour capter sous forme d'éther l'acide dichloracétique issu de la cyanhydrine (3, p. 1527, avec alcool et potasse; 4, p. 2122, avec alcool et magnésie ou carbonate de magnésium; 4, p. 2123, avec alcool et acétate de sodium). L'expérience faite uniquement avec un alcali et de la cyanhydrine ne paraît pas avoir été exécutée.

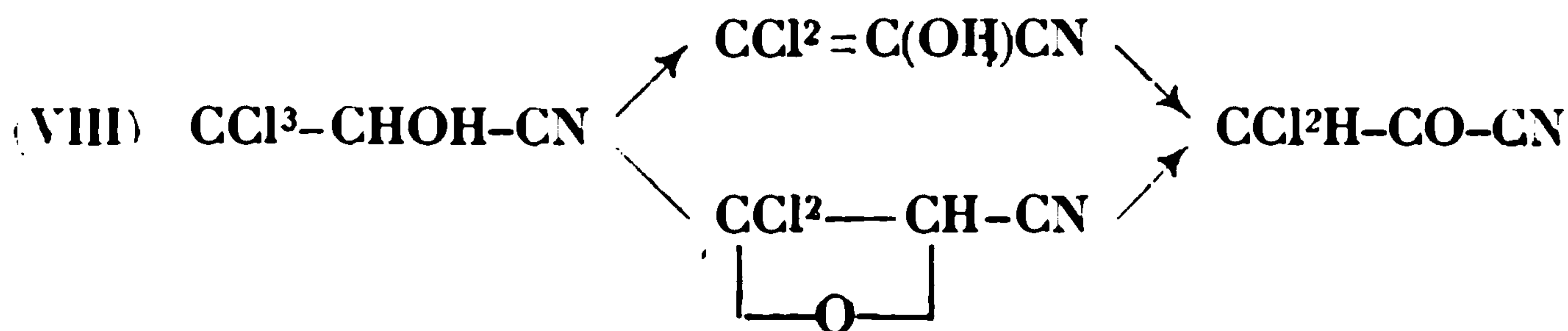
Voici, par exemple, l'expérience dans laquelle il démontre à la fois que l'on peut réduire la dose de cyanure et qu'un sel peut être substitué à un alcali. On prend 10 gr. de cyanhydrate de chloral (nitrile trichlorolactique) en solution alcoolique, ce qui ne pourrait donner que 9 gr. d'éther dichloracétique; on ajoute 30 gr. d'hydrate de chloral avec 5 gr. d'acétate de sodium anhydre et on chauffe au bain-marie avec réfrigérant ascendant. On a la réaction :



$$(VII) \quad CCl^3\text{-}CHOH\text{-}CN + C^2H^5\text{-}OH + CH^3\text{-}CO^2Na = CCl^2H\text{-}CO\text{-}OC^2H^5 + CH^3\text{-}CO^2H + ClNa + CNH$$

L'excès de chloral s'unit à l'acide cyanhydrique libéré et reforme du nitrile trichlorolactique; on ajoute de nouveau 5 gr. d'acétate et renouvelle l'addition jusqu'à ce qu'on en ait mis 20 gr. en tout. Après distillation à la vapeur, on récolte 26 gr. de dichloracétate d'éthyle pur, donc près de 3 fois ce qu'aurait fourni le cyanhydrate de chloral primitif. Le rendement est de 70 0/0 rapporté au chloral total, soit libre, soit pris initialement sous forme de cyanhydrate.

La théorie de la formation de l'acide dichloracétique a été reprise par Kötz et Otto (6). Il se formerait du nitrile trichlorolactique qui par perte de ClH sous l'influence de cyanure (agissant comme alcali) donnerait des isomères transitoires du cyanure de dichloracétyle ou nitrile dichloropyruvique. Ce dernier, d'ailleurs isolable si l'on enlève ClH au nitrile trichlorolactique par une amine, serait décomposable par l'eau :



Ce qui est certain, c'est qu'on ne peut se passer de cyanure (ou d'acide cyanhydrique). Pucher (7) n'a pas obtenu trace d'acide dichloracétique en substituant au cyanure, l'acétate, le carbonate, le sulfite acide ou le sulfite neutre de sodium, mais il en a eu

(6) A. Kötz et K. Otto, *J. f. prakt. Chem.* (2), 1913, t. **88**, p. 531.
(7) G. W. Pucher, *Am. chem. Soc.*, 1920, t. **42**, p. 2251.

jusqu'à 53-55 0/0 en faisant une substitution partielle de l'acétate ou du carbonate au cyanure qu'il avait réduit au tiers de la dose reconnue par lui comme la meilleure dans le procédé qu'il a préconisé et que voici :

Pucher substitue au cyanure ou au ferrocyanure de potassium du cyanure de sodium. Il dissout 1 kilo d'hydrate de chloral dans 3 litres d'eau; il porte la température à 40°, enlève la flamme et ajoute peu à peu avec un entonnoir à robinet 400 gr. de cyanure de sodium dissous dans 1100 cc. d'eau, de façon à ne pas faire monter la température au-dessus de 50°; après la fin de l'addition, il maintient la température de 50° pendant une heure. On évapore la solution au bain-marie jusqu'à obtention d'une pâte visqueuse qu'on délaie ensuite dans 2l,5 de benzène; on déplace l'acide organique par un courant de gaz chlorhydrique, en agitant et en refroidissant dans la glace; l'opération dure 4 à 5 heures. L'acide passe dans le benzène; on décante; on chasse le benzène, puis on distille l'acide dichloracétique dans le vide. Le rendement est de 60-65 0/0 sur la dose calculée. Il est à remarquer que Pucher avait établi que la dose la plus favorable de cyanure à employer pour 50 gr. de chloral était de 20 gr. de cyanure, ce qui correspond à 1mol,35 de cyanure pour une de chloral; au delà, le rendement baisse.

J'ai pu améliorer notablement la préparation de l'acide dichloracétique, grâce à quelques observations dont la plus importante est certainement la facilité avec laquelle on extrait cet acide par l'éther, après l'avoir déplacé par un acide fort; comme la concentration préalable des liqueurs issues des réactions est évitée, il en résulte une simplification considérable (8). On peut très rapidement se rendre compte de l'état des réactions en titrant l'acide passé dans l'éther.

On a d'abord exécuté des expériences avec la cyanhydrine du chloral préparée à l'avance. Pour la décomposer, en dehors de la présence de l'alcool, il faut deux molécules d'alcali, selon la réaction :



$$\text{(IX)}\quad CCl^3\text{-}CHOH\text{-}CN + 2HOK = CHCl^2\text{-}CO^2K + ClK + CNH + H^2O$$

Fait intéressant, dont on a tiré grand parti, la soude est remplaçable par du carbonate, du borate, du phosphate (et même de l'acétate avec de moins bons résultats). Les rendements sont sensiblement théoriques.

On a vérifié que, contrairement aux observations de Pucher, on pouvait dans la décomposition du chloral porter la dose du cyanure à deux molécules; dans ce cas, on arrive à des rendements de 90 0/0, au moins, d'acide distillé pur; la réaction IV se réalise presque théoriquement. En n'employant que 1mol,35 de cyanure, Pucher obtenait 60-65 0/0 du rendement théorique; c'est bien tout

(8) Ces observations ont été appliquées par M. Ed. Stat dans sa thèse de Doctorat de l'Université (Sciences) intitulée : « Etude de l'action des acides monochloracétique et dichloracétique sur l'α-pinène dextrogyre ». Paris, 1927, p. 67-71.

ce que pouvait donner l'alcali du cyanure, puisqu'il faut deux molécules de base pour saturer les acides issus de la réaction schématique :



(X) $$CCl^3\text{-}CH(OH)^2 = CHCl^2\text{-}CO^2H + ClH$$

Mes expériences diffèrent de celles de Pucher, en ce sens que, tandis que ce savant s'attache à ne pas dépasser à 50°, j'opère près de l'ébullition; cette condition permet sans doute une plus rapide combinaison de l'acide cyanhydrique et du chloral libre, ce qui est nécessaire pour que ce dernier se transforme en acide dichloracétique.

La réaction IV redonne, en somme, tout l'acide cyanhydrique du cyanure. Si on recombine cet acide au chloral on retombe sur la réaction IX qui elle-même le régénère. Le sens d'agent de contact de l'acide cyanhydrique ressort de cette observation. Pratiquement, on récupère facilement 90 0/0 de l'acide cyanhydrique.

On réussit enfin à donner une forme bien tangible à ce rôle catalytique en abaissant à une faible proportion la dose de cyanure opposée au chloral et en remplaçant jusqu'au taux de 2 molécules d'alcali le cyanure manquant dans l'équation IV. Si on se sert d'alcali libre, il faut opérer lentement à froid pour éviter la décomposition du chloral en chloroforme et formiate, ainsi que la production de matières azulmiques. Si on se sert de carbonate de sodium, on peut chauffer ; les résultats sont excellents. Comme on l'a dit plus haut, Pucher avait eu cette même idée, mais tandis qu'il se maintenait à 50°, j'opère ici à 70-80° ce qui active la combinaison du chloral et de l'acide cyanhydrique. On peut descendre jusqu'au seizième de la quantité de cyanure de l'équation IV et remplacer celui-ci par 15/16 de carbonate de sodium. A la fin de l'expérience, il ne reste presque plus d'acide cyanhydrique libre, car il est entraîné par le gaz carbonique dégagé.

Enfin, on remplace commodément le carbonate de sodium par le carbonate de calcium. Les rendements atteignent encore 90 0/0 d'acide distillé pur.

Expériences.

I. Les expériences avec le cyanhydrate de chloral ont été exécutées en ajoutant au cyanhydrate dissous en 2 ou 3 p. d'eau 2 mol. de soude ou d'acétate de sodium, ou 1 mol. de borate ou de carbonate de sodium. On chauffe quelques instants au bain-marie pour rendre la réaction complète. Après acidification par l'acide sulfurique en excès, on extrait l'acide dichloracétique par agitation avec l'éther à trois reprises et on titre l'acide passé dans l'éther. Avec la soude, le carbonate et le borate, les rendements sont sensiblement théoriques.

II. *Préparation avec chloral (1 mol.) et cyanure de sodium (2 mol.)* — On prend un ballon de deux litres muni d'un tube à brome (dont l'extrémité légèrement recourbée vers le haut plonge jusqu'au fond) et relié à bon refrigérant aboutissant dans un flacon entouré de glace. On introduit dans le ballon 200 gr. de chloral

hydraté avec 400 gr. d'eau et porte à douce ébullition; par le tube à brome, on introduit peu à peu, en agitant, une solution de 125 gr. de cyanure de sodium dans 450 gr. d'eau additionnée de quelques cc. d'acide acétique. Cette introduction dure 40-45 minutes et donne lieu à un dégagement abondant d'acide cyanhydrique. On chauffe ensuite un quart d'heure à vive ébullition pour chasser le reste de cet acide; si on doit le conserver, on l'additionne de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. La solution devient ordinairement brune avec quelques flocons; dans les premières expériences, on la concentrait; on a reconnu que c'était inutile, quitte à faire une extraction de plus à l'éther. Après refroidissement, on ajoute 70 à 80 gr. d'acide sulfurique préalablement étendu de son poids d'eau et refroidi. On extrait par 4 ou 5 fois 100 cc. d'éther et réunit les solutions éthérées; ou sèche sur un peu de sulfate de sodium et après avoir chassé l'éther, on distille dans le vide. L'acide pur passe à 99-100° sous 18 m/m et cristallise aussitôt dans l'eau glacée. On en obtient 142 gr. au lieu de 156, soit 91 0/0 de la théorie.

Si l'on doit exécuter plusieurs opérations consécutives, on garde les deux derniers éthers d'épuisement pour s'en servir au début d'une opération future. Le 5e épuisement contient très peu d'acide.

On récupère sans difficulté 90 0/0 de l'acide cyanhydrique du cyanure, à un titre voisin de 50 0/0.

III. *Utilisation de l'acide cyanhydrique récupéré.* — On peut s'en servir de la façon suivante. On en ajoute 2 molécules (soit 54 gr. calculé anhydre) à une molécule de chloral (165gr,5) dans 400 gr. d'eau. Puis avec le même dispositif que précédemment, mais à froid, on introduit par le tube à brome, peu à peu (en plusieurs heures), 2 molécules de soude en 300 gr. d'eau (200 cc. lessive 10*n* amenés à 300 cc). Le mélange s'échauffe légèrement en brunissant assez fortement. Après une nuit, on soumet à la distillation pour chasser l'acide cyanhydrique et termine comme précédemment. On récupère de nouveau près de 90 0/0 de CNH et obtient 110 gr. d'acide dichloracétique, au lieu de 129, soit 86 0/0 de la théorie. — On pourrait évidemment mettre moins d'acide cyanhydrique au début, mais dans ce cas, il faudrait encore plus lentement ajouter la soude.

IV. *Préparation avec peu de cyanure* (1/2 mol.) et *remplacement du cyanure par de la soude* (3/2 mol.). — On a dissous 165gr,5 de chloral (1 mol.) dans 200 gr. d'eau, on a ajouté 25 gr. de cyanure en empêchant l'échauffement; puis on a introduit peu à peu la soude diluée de son volume d'eau sans dépasser 30° (ce qui demande 1 h. 1/2). On fait ensuite bouillir pour chasser l'acide cyanhydrique, etc. Le rendement atteint 80-85 0/0. Il est un peu plus faible, parce que la soude libre décompose partiellement le chloral avec production de chloroforme. D'autre part, la basse température à laquelle on est astreint, empêche la combinaison rapide du chloral avec l'acide cyanhydrique.

V. *Préparation avec peu de cyanure* (1/8 de mol.) *et remplacement du cyanure par du carbonate de sodium* (15/16 de mol.). — On dissout 165gr,5 de chloral en 200 gr. d'eau dans un ballon muni

d'un *bon réfrigérant à reflux;* par un entonnnoir à brome, on introduit le cyanure (6gr,5) dissous dans 20 gr. d'eau tiède; on porte et maintient à 70-75°; puis on fait arriver très rapidement en 30-40 minutes, le carbonate de sodium (100 gr.) dissous dans 4 p. d'eau tiède (ou 270 gr. dans son poids d'eau, s'il s'agit de sel hydraté. Il se produit un très vif dégagement de gaz carbonique, chargé d'un peu d'acide cyanhydrique, qu'on dirige dans une hotte tirant bien. L'addition terminée, on porte à 100°. On laisse refroidir, ajoute 60-75 gr. d'acide sulfurique mêlé de son poids d'eau et extrait à l'éther à 4 ou 5 reprises (avec 150-150-100 et 100 cc.). On récolte couramment 115 gr. d'acide distillé pur, soit 90 0/0 de la théorie.

Le milieu se colore à peine. Sans inconvénient sérieux, on peut forcer la dose de carbonate, tandis qu'avec l'alcali libre, il y a toujours brunissement très marqué. Il va de soi qu'on pourrait remplacer le cyanure par de l'acide cyanhydrique (3gr,5) en portant la dose de carbonate à 106 gr., soit 1 molécule.

VI. *Préparation avec le carbonate de calcium.* — On donne enfin à la préparation une forme encore plus pratique en remplaçant le carbonate de sodium par le carbonate de calcium.

On peut alors introduire les réactifs d'un seul coup sans se préoccuper d'un léger excès de carbonate de calcium. On met dans un ballon de trois litres muni d'un réfrigérant à reflux et d'un thermomètre à l'intérieur : 165gr,5 de chloral hydraté avec 300 gr. d'eau et 10 gr. d'éther, 6gr,5 de cyanure de sodium dissous et 100 gr. de carbonate de calcium précipité. On chauffe; la réaction se déclare vers 75°; on élève peu à peu vers 80-85° pendant 2 heures, puis, quand elle est presque calmée, on porte jusqu'à 98-100°. L'éther en refluant à l'état liquide fait tomber la mousse qui tendrait à se produire.

La réaction finie, on laisse ou fait refroidir et décompose le dichloracétate par 140 cc. d'acide chlorhydrique concentré. On épuise par 5 fois 100 cc. d'éther, etc. On récolte 118 gr. d'acide passant à 91-92° sous 12 m/m. Après cristallisation vers 0°, il reste 113 gr. de solide. Le rendement dépasse 90 0/0.

C'est finalement cette préparation qui est à recommander. La coloration est presque nulle. La réaction est peu ou pas exothermique, de sorte qu'il faut un peu chauffer pour l'entretenir et, de ce fait, elle est très facile à régler. En dirigeant le gaz carbonique dans une cheminée, l'acide cyanhydrique entraîné ne présente pas de danger.

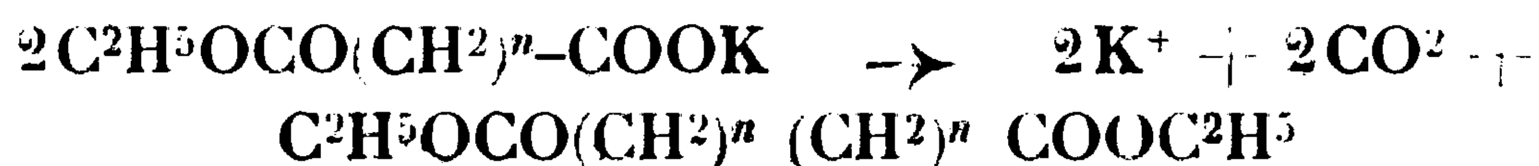
En résumé, en établissant par des expériences nouvelles le rôle catalytiqne de l'acide cyanhydrique dans la formation de l'acide dichloracétique au moyen du chloral, on aboutit à une préparation commode; grâce à l'extraction par l'éther après acidification par un acide fort, sulfurique ou chlorhydrique, l'opération ne nécessite ni évaporation, ni emploi du gaz chlorhydrique. Les rendements atteignent facilement 90 0/0 en acide distillé pur.

(Faculté de Pharmacie de Paris).

N° 107. — Nouvelle méthode pour la préparation des monoéthers des diacides (2e communication); par E. FOURNEAU et S. SABETAY.

(26.7.1929.)

L'importance des monoéthers des diacides au point de vue synthétique s'est encore accrue dans ces derniers temps, surtout depuis les travaux de Ruzicka et de ses collaborateurs, sur la constitution et la synthèse des cétones à grand nombre de chaînons. Tandis que ces chercheurs, en collaboration avec P. Chuit, se servaient d'une méthode très pénible (1) pour arriver aux acides polyméthylène-dicarboniques qui, par chauffage de leurs sels, se cyclisaient en cétones, ils ont recouru, dans leurs derniers travaux, à l'électrolyse des sels alcalins des monoéthers de diacides qui aboutit, comme l'ont montré les travaux classiques de C. Brown et J. Walker (2) repris tout récemment par D. A. Fairweather (3), au diacide d'un nombre supérieur d'atomes de carbone :



C'est ainsi, par exemple, qu'ils préparent (4) l'acide octadécane-dicarbonique-1.18 (qui par cyclisation donne la cyclononadécanone) en électrolysant le sel de potassium du monoéther de l'acide nonane-dicarbonique-1.9. Quand on pense que l'électrosynthèse est aussi applicable au mélange de monoéthers (5) on se rend compte que les monoéthers des diacides pourraient devenir une matière première précieuse à condition de trouver un procédé pratique pour

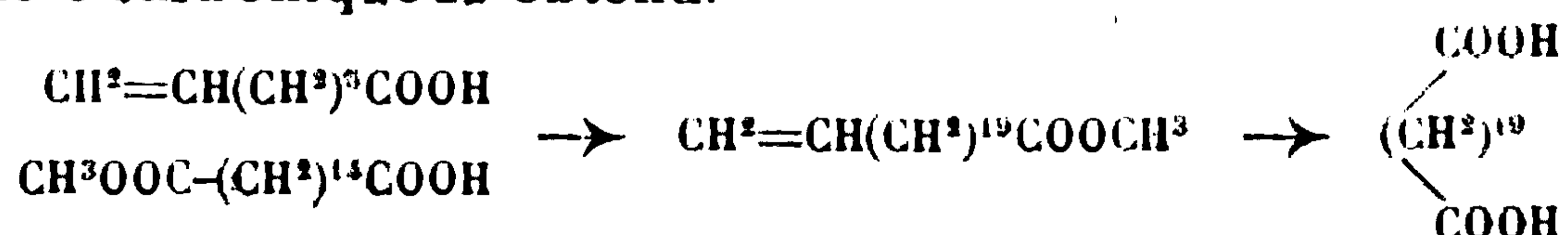
(1) Voir la conférence de L. Ruzicka, *Bull. Soc. ch. F.* (4), 1928, t. **43**, p. 1155.

(2) *Ann. chem.*, 1891, t. **261**, p. 107.

(3) Edinburgh, *Proc. Roy. Soc.*, 1926, t. **45**, p. 23 ; idem, p. 283 ; t. **46**, p. 71-75.

(4) L. Ruzicka, M. Stoll et H. Schinz, *Helv. chim. Acta*, 1928, t. **11**, p. 1174. De même l'acide eicosanedicarbonique-1.20 à partir du monoéther de l'acide décane-dicarbonique-1.10 et l'acide octocosane-dicarbonique-1.28 à partir du monoéther de l'acide tétradécane-dicarbonique-1.14. Par cyclisation on obtient la cycloennéicosanone et la cyclononacosanone.

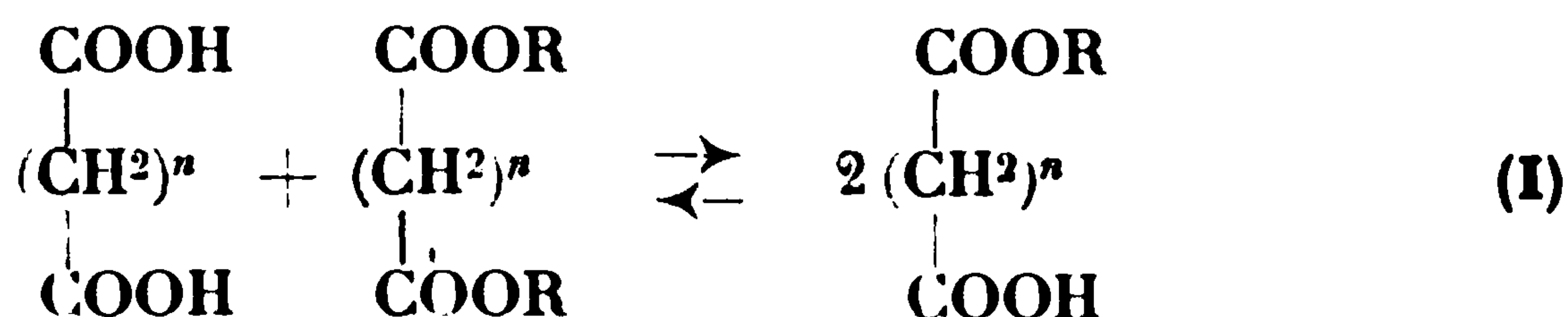
(5) On obtient, d'après L. Vanzetti et A. Coppadoro (*Atti. Acad. Lincei* (5), t. **12**, II, p. 211) l'acide glutarique par électrolyse d'un mélange de sels de K des éthers acides malonique et succinique. Voir aussi Ruzicka, Stoll et Schinz (*Helv. chim. Acta*, 1928, t. **11**, p. 674) qui préparent l'acide japanique (nonadécane-dicarbonique-1.19) en électrolysant un mélange de sel de Na de l'acide octène-1-carbonique-8 et de monoéther de l'acide tétradécanedicarbonique-1.14 et en ozonisant l'acide docosène-1-carbonique-22 obtenu.



leur préparation et améliorer les rendements de leurs produits d'électrolyse.

D'autre part, on a trouvé dans les sels de sodium des monoéthers oléyliques de l'acide méthyladipique (6) des agents émulseurs comparables aux acides sulfoniques aromatiques substitués, aux ronges turcs sulfurés, etc. Il est clair que le pouvoir émulseur est moins une propriété de l'acide méthyladipique que du poids moléculaire combiné à la nature de l'alcoyle de sorte qu'on pourrait penser que d'autres diacides se comporteraient de même. Si on envisage aussi l'importance des chlorures des monoéthers pour la synthèse des acides cétoniques d'après Biaise (7) et la synthèse des acides céto-dicarboniques à partir des éthers acides (8), on se rend compte que toute méthode permettant la préparation des monoéthers des diacides est bienvenue.

Dans deux notes antérieures (9) nous avons décrit une nouvelle méthode pour la préparation des monoéthers des diacides, se basant sur l'action à chaud d'une molécule d'éther neutre sur une molécule de diacide. Dans les conditions où nous nous sommes placés les ions hydrogène faisant absolument défaut l'idée d'une saponification partielle devait être exclue. Pour montrer justement que l'éthérilication des carboxyles s'effectuait directement, nous avons formulé cette réaction de la manière suivante :



c'est-à-dire sous la forme d'une réaction d'acidolyse (10). Nous avons étudié cette réaction sur les diacides à nombre pair de car-

(6) W. SCHRAUTH, « L'importance technique de l'acide adipique et de ses dérivés », *Chem. Zeit.*, 1929, t. **53**, p. 41.

(7) *Bull. Soc. chim.* (3), t. **21**, p. 643 et (4), 1910, t. **7**, p. 215.



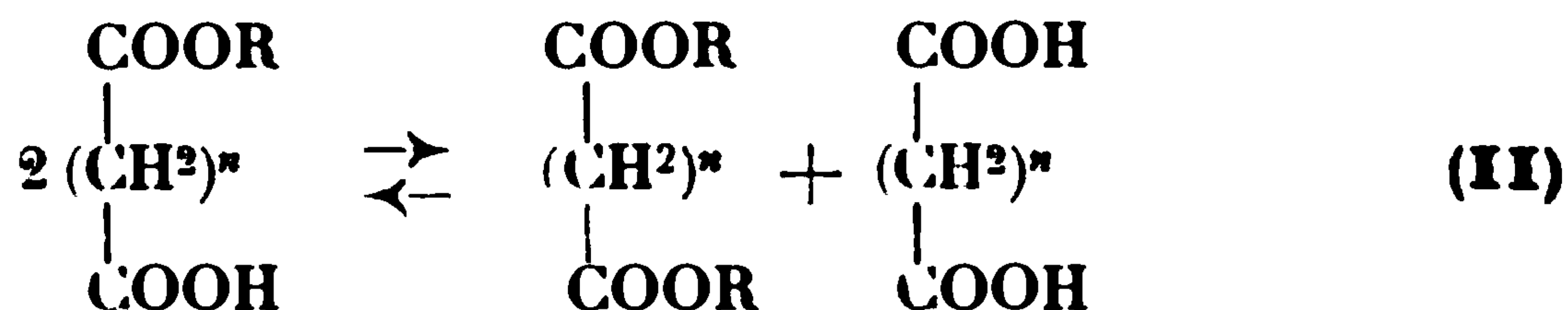
(8) C'est ainsi que RUZICKA, BRUGGER, SEIDEL et SCHINZ, *Helv. chim. Acta*, 1928, t. **11**, p. 496, ont préparé l'acide céto-8-pentadécane-dicarbonique-1.15 par chauffage de l'azélate acide d'éthyle avec la poudre de fer vers 350°.

(9) *Bull. Soc. ch.* (4), 1927, t. **41**. p. 537 et t. **43**, p. 859.

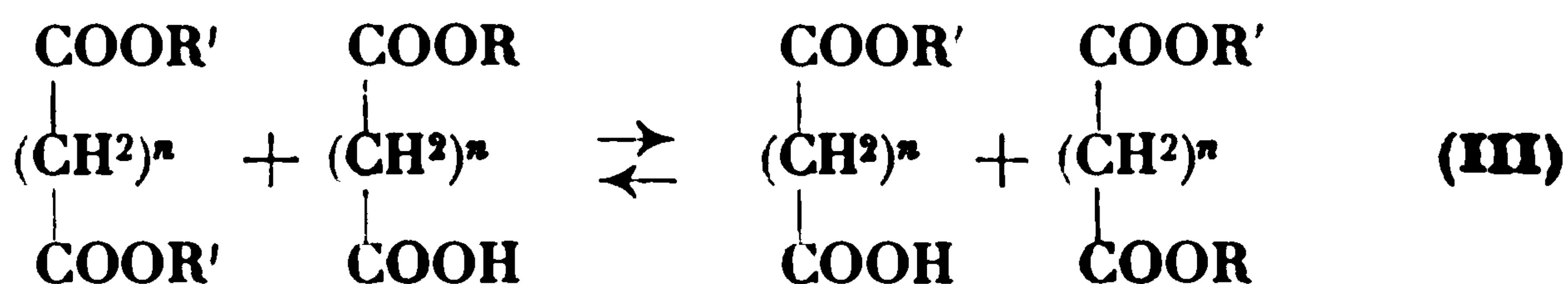
(10) Les réactions où des alcoyles, ou des acyles, échangent leur place sont très fréquentes et ont même trouvé une place importante dans l'industrie (beurre synthétique). Pour l'échange d'alcoyles dans des réactions du type $CH^3COOCH^3 + C^2H^5OH \rightleftarrows CH^3COOC^2H^5 + CH^3OH$ on emploie la dénomination d'alcoolyse. Pour l'échange d'acyles dans des réactions du type $CH^3COOCH^3 + HCOOH \rightleftarrows CH^3COOH + HCOOCH^3$ on pourrait employer, d'après une proposition de M. L. Palfray le terme d'acidolyse. En allemand pour l'alcoolyse et l'acidolyse existe le terme de « Umesterung ». Dans notre première note nous avons montré qu'on peut préparer des monoéthers à partir des diéthers par acidolyse avec l'acide formique ou l'ac. acétique.

boue, oxalique, succinique, adipique, subérique et sébacique. Les essais avec l'acide malonique ayant échoué, on aurait pu croire que notre réaction n'était pas applicable aux diacides à nombre impair de carbone. Or ce n'est pas le cas, car si l'acide malonique se décompose juste à la température où nous effectuons la réaction, les autres acides à nombre impair de carbone se comportent comme les acides à nombre pair. Nous avons ainsi préparé quelques monoéthers des acides glutarique, pimélique et azélaïque, dont on trouvera la description dans la partie expérimentale.

Dans les diverses préparations que nous avons eu occasion d'effectuer, nous n'avons jamais pu dépasser un certain rendement (25-33 0/0), ce qui nous faisait penser à une réaction d'équilibre. On savait déjà que les monoéthers des diacides étaient décomposables à partir d'une certaine température, les plus instables (monoéthers oxalique et malonique) en CO^2, formiate ou acétate d'éthyle, oxalate et malonate d'éthyle, tandis qu'à partir des éthers succiniques (11) la décomposition aboutissait aux diacides et éthers neutres correspondants. Or cette décomposition est déjà notable à la température réactionnelle où nous préparons les monoéthers, de sorte qu'à côté de la réaction conduisant aux monoéthers a lieu la réaction inverse, c'est-à-dire la décomposition des monoéthers :



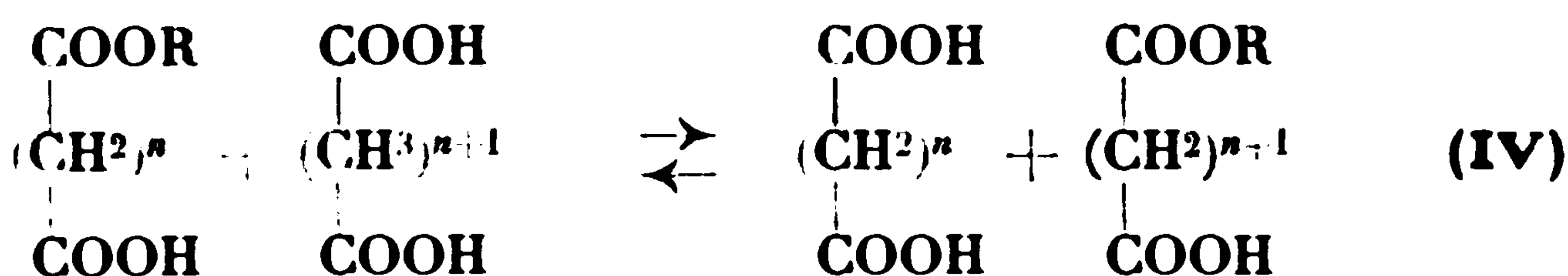
Si on veut éviter la décomposition en abaissant trop la température, la réaction **I** ne se fait plus. On peut se rendre compte de cette décomposition en chauffant les monoéthers fraîchement distillés dans les conditions identiques à leur préparation. Par fractionnement dans le vide on sépare les éthers neutres qui passent dans la fraction de tête. Les réactions **III** et **IV** qui pourraient aussi avoir lieu ne changent rien à la physionomie de la réaction, à moins que les deux radicaux R ne soient différents.



Au point de vue pratique l'emploi d'un excès d'acide ou d'éther neutre présente des avantages en ce sens que l'équilibre est déplacé

(11) Blaise, *Bull. Soc. ch.* Fr. (3), t. 21, p. 644. L'altération du succinate acide d'éthyle, très limitée lorsqu'on distille dans le vide, est à peu près totale lorsqu'on essaie de distiller à la pression atmosphérique. 2 mol. d'éther acide se transforment en 1 mol. de diacide et 1 mol. de diéther.

Grün et Wirth, *D. ch. G.*, 1922, t. 55, p. 2207. Le sébacate acide d'éthyle distillé à la pression ordinaire, se transforme en 1 mol. de diacide et 1 mol. de diéther, etc.



de gauche à droite (I). Pourtant nous préférons nous en tenir aux prescriptions données — 1 mol. d'acide, 1 mol. de diéther — parce que le diacide et le diéther étant parfaitement récupérables, on n'aura qu'à les mettre de nouveau en œuvre. Notre intention étant moins de mettre au point les conditions expérimentales pour chaque monoéther que de montrer la généralité de notre méthode, les conditions optima de température et de durée de chauffe sont à déterminer pour chaque monoéther étudié. L'importance de notre procédé ressort du fait que non seulement on obtient directement les monoéthers sans l'entremise des sels de potassium, mais en ce qu'il est susceptible d'une certaine généralité concernant l'alcoyle. « La saponification partielle — observe M. Contzen-Crowett (12) — ne peut être à conseiller pour la préparation de tous les éthers acides d'alcoyles. Pour les premiers termes de la série des alcools, qui dissolvent aisément la potasse, la méthode peut être facilement appliquée. Mais la solubilité de la potasse diminue rapidement quand on s'élève dans la série des alcools; il devient alors pratiquement impossible d'employer pour l'hydrolyse une solution de potasse dans l'alcool qui a servi à l'éthérification. D'autre part, si on veut utiliser de la potasse alcoolique ordinaire, elle peut donner naissance à des produits mixtes extrêmement difficiles à éliminer. »

M. Skrabal (13), à qui l'on doit de nombreuses études cinétiques, s'occupe plus spécialement (dans un mémoire intitulé « Uber das Konstantenverhältniss bei der Bildung u. Verseifung symmetrischer Carbonsäurediester ») de l'équilibre existant entre les éthers neutres, les éthers acides et les acides dicarboniques. Si d'un côté les éthers acides sont instables puisqu'ils ont tendance à se décomposer lentement en acide et diéther, les acides dicarboniques à leur tour ne peuvent non plus exister, d'après lui, à côté des diéthers sans former des éthers acides. Pour démontrer cette affirmation, M. Skrabal et Mlle Mrazek chauffent à reflux une solution éthérée ou acétonique d'oxalate neutre de méthyle et d'acide oxalique et constatent dans le produit de la réaction la présence d'éther acide. Outre que ces auteurs n'ont pas montré que cette réaction est susceptible d'être généralisée et employée dans la pratique organique, nous doutons fort qu'à la faible température réactionnelle où ils ont travaillé, ils auraient pu obtenir autre chose que des quantités minimes de monoéther. M. Contzen-Crowett (14) qui a chauffé un mélange d'oxalate neutre d'éthyle et d'acide oxalique à 65° pendant 24 h. en présence ou en l'absence de SO^4H^2, n'a pu isoler la moindre trace de monoéther.

A la fin du présent travail nous citons, à côté des procédés déjà

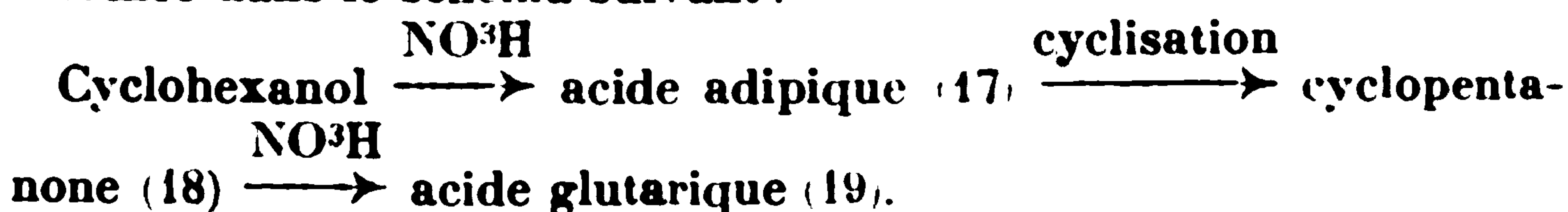
(12) *Bull. Soc. ch. belge* n° 5, 1926, p. 165-198.
(13) M. 39, 1918, p. 759.
(14) *Loc. cit.*

énumérés dans nos précédents mémoires. les méthodes de préparation des monoéthers à partir des acides gras non saturés. La méthode de Hilditch et Lea (15) consiste à oxyder en solution acétonique avec le permanganate les éthers méthyliques ou éthyliques des acides gras non saturés à poids moléculaire élevé. On obtient avec un rendement presque quantitatif un mélange d'acide monobasique et de monoéther d'acide dicarbonique. Ainsi à partir de l'acide $CH^3(CH^2)^7CH=CH(CH^2)^7CO^2.CH^3$ on obtient $CH^3(CH^2)^7CO^2H$ et $CO^2H(CH^2)^7CO^2CH^3$. La méthode de C. R. Noller et R. Adams (16) consiste à traiter par la poudre de Zn + H^2O les ozonides des éthers des acides gras non saturés. On obtient des aldéhydes éthers-sels qui, par oxydation, donnent les monoéthers des acides dicarboniques. Ainsi à partir de l'oléate de méthyle on obtient l'aldéhyde $CHO(CH^2)^7COOCH^3$ qui, par oxydation à l'air, donne le monoéther méthylique de l'acide azélaïque.

Partie expérimentale.

Monoéthers de l'acide glutarique.

L'*acide glutarique* a été préparé par une série de réactions résumée dans le schéma suivant :



Les *glutarates de méthyle et d'éthyle* ont été préparés, d'après van Rysselberghe (20) en chauffant pendant quelques heures à reflux un mélange d'acide, d'alcool, d'acide sulfurique et de benzène.

Glutarate acide de méthyle. — On chauffe au bain d'huile pendant 5 h. (21) dans un ballon à distiller avec colonne Vigreux, un

(15) *Chem. Zent.*, 1925 (I), p. 1586; 1928 (I), p. 1339.

(16) *J. Amer. ch. Soc.*, t. **48**, p. 1074.

(17) Bouvault et Locquin, *Bull.* (4), t. **3**, p. 437. L'opinion de Schrauth (*loc. cit.*) que cette méthode donnerait de mauvais rendements à cause de la dégradation des produits d'oxydation obtenus, n'est pas tout à fait fondée, car d'après Locquin et Elghozy (*Bull.* (4), 1927, t. **41**, p. 15), le rendement atteindrait 68 0/0. D'après Schrauth l'acide adipique serait devenu, tout récemment en Allemagne, un prodnit courant. Son prix de revient serait inférieur à celui de l'acide tartrique, c'est-à-dire inférieur à 18 fr. par kilo. L'acide et ses dérivés ont déjà trouvé de multiples applications.

(18) Harries et Wagner (*Ann. ch.*, 1915, t. **410**, p. 36). Cette méthode, mise au point par Vavon et Apchié (*Bull. Soc. ch.*, 1928, t. **43**, p. 668) permet d'obtenir la cyclopentanone avec d'excellents rendements.

(19) Wislicenus et Hentzchel, *Ann. chem.*, 1893, t. **275**, p. 315.

(20) *Bull. Soc. ch. belge*, 1926, p. 312.

(21) L'acidolyse étant un phénomène analogue à la saponification et à l'éthérification, il est possible que la vitesse d'acidolyse pour le même acyle varie avec l'alcoyle, de même que la vitesse de saponification de certains éthers méthyliques est plus grande que celle des éthers éthyliques.

mélange équimoléculaire d'acide glutarique sec et de glutarate de méthyle (T du bain d'huile 230°). Ensuite on sépare par fractionnement dans le vide l'éther neutre qui n'est pas entré en réaction du monoéther et du diacide. (Le diéther passe d'abord, puis le monoéther, et à la fin le diacide.) Le glutarate acide de méthyle passe sous 10 mm. à 150-151°. C'est un liquide incolore, assez visqueux, de saveur acide, soluble dans l'eau. Il possède les constantes suivantes : $n_D^{18} = 1{,}4392$, $D_{18} = 1{,}164$, R_m tr. 33,04, calc. 33,09.

Analyse. — 0gr,3894 subst. dissous dans l'alcool dist. sur KOH et titrés par KOH alcoolique, exigent 26cc,50 KOH *n*/10 pour faire virer la phtaléine de phénol, calc. pour $C^6H^{10}O^4$ 26cc,65.

Comme nous l'avons fait remarquer à plusieurs reprises le diéther et le diacide récupérés servent pour une deuxième opération.

Glutarate acide d'éthyle. — Le mode opératoire est le même que pour le monoéther méthylique. Il passe sous 7 mm. entre 143-145° et se présente sous forme d'un liquide incolore, soluble dans un petit excès d'eau.

Les glutarates acides de méthyle et d'éthyle ont presque le même point d'ébullition. On peut observer le même fait dans le cas de l'acide adipique, succinique, etc. D'autre part avec l'augmentation du poids moléculaire de l'alcoyle la différence entre les points d'ébullition des diéthers et des monoéthers devient de plus en plus petite de sorte qu'il est presque impossible de séparer dans ces cas les diéthers des monoéthers par simple distillation.

Les auteurs suivants ont préparé par d'autres voies les monoéthers de l'acide glutarique :

Markownikow, *Journ. Soc. ch. Russe*, t. **9**, p. 283, à partir de l'anhydride glutarique + l'alcool à froid.

Mol, R., t. **26**, p. 376, à partir de l'anhydride glutarique + alcool + éthylate de Na.

Monoéthers de l'acide pimélique.

Le *pimélate d'éthyle* a été préparé d'après le procédé de Einhorn (22) mis au point tout récemment par A. Müller et R. Rölz (23), à partir de l'acide salicylique, le sodium et l'alcool amylique, et éthérification ultérieure du mélange brut acide pimélique + acide salicylique. L'éther de ce dernier est séparé par lavages répétés à la soude. On obtient le pimélate d'éthyle sous forme d'un liquide incolore, ne donnant pas de coloration avec $FeCl^3$. $Eb_{6,5} = 124\text{-}125°$ $n_D^{17} = 1.4337$.

Pour obtenir l'*acide pimélique* on chauffe à reflux un mélange de pimélate, d'eau et d'un peu de NO^3H, jusqu'à ce que le tout devienne homogène. Par évaporation sur le B.-M. on obtient l'acide, lequel cristallisé dans l'eau fond à 105°.

Pimélate acide d'éthyle. — On chauffe au bain d'huile vers 250-270° un mélange équimoléculaire d'acide pimélique et de pimélate

(22) *Ann. chem.*, 1895, t. **286**, p. 260.
(23) M, 1927, t. **48**, p. 734.

d'éthyle pendant plusieurs heures et on fractionne dans le vide. Le monoéther passe à 162° sous 6 mm.; c'est un liquide incolore, de saveur aigre. Il est difficilement soluble dans l'eau et reste liquide à la température ordinaire. $n_D^{12} = 1,4450$ après 6 jours, $n_D^{20} = 1,4415$, c'est-à-dire qu'il n'a pas varié.

Analyse. — 0gr,3961 matière en sol. alcoolique exigent 20cc,8 KOH *n*/10, calc. pour $C^9H^{16}O^4$, 21,06.

Bibliographie concernant le pimélate acide d'éthyle :

Walker et Lumsden, *Soc.*, t. **79**, 1199, par saponification partielle de l'éther neutre.

Biaise et Kochler, *Bull.* (4), 1910, t. **7**, p. 218, par saponification partielle du diéther ou par éthérification partielle du diacide $Eb_{18} = 182°$, F. = 10°.

Monoéthers de l'acide azélaïque.

L'*acide azélaïque* se prépare par oxydation permanganique de l'huile de ricin (saponifiée préalablement) d'après la technique de Maquenne (24). Par cristallisation dans l'eau on obtient un produit fondant à 106°,5.

L'*azélate d'éthyle* a été préparé d'après le procédé de van Rysselberghe. $Eb_5 = 142\text{-}143°$, $n_D^{16} = 1,4380$.

Azélate acide d'éthyle. — Le mélange équimoléculaire d'acide et d'éther est chauffé vers 280° pendant 5 h. puis fractionné dans le vide. Le monoéther pur passe sous 5mm,1/2 à 178-179° sous forme d'un liquide épais qui se prend en masse. Il fond vers 28-29° (tube à essai). Il est insoluble dans l'eau.

Analyse. — 0gr,4236 matière emploient 19cc,71 KOH *n*/10 pour faire rougir la phtaléine, calc. pour $C^{11}H^{20}O^4$ 19cc,60.

Bibliographie concernant l'azélate acide d'éthyle :

Erdmann, Bedford et Raspe, *D. ch. G.*, t. **42**, p. 1338, par chauffage de l'ozonideperoxyde de l'éther éthylique de l'acide linolénique sur le B.-M., aspect cireux.

M. Asano, *J. Pharm. Soc.* Jap., 1924, p. 7-9, en chauffant pendant 6 h. vers 150° (tube scellé) 1 mol. d'ac. azélaïque avec 2mol,5 d'alcool, ou une mol. d'éther neutre avec 2mol,5 eau. $Eb_4 = 178°$, F. 26-27°, aspect cireux.

Philippe Chuit, *Helv. chim. Acta*, 1926, t. **9**, p. 264, comme produit accessoire de la préparation de l'éther neutre par éthérification de l'acide azélaïque en présence de SO^4H^2. $Eb_{15} = 187\text{-}192°$.

K. Stosius et K. Wiesler, *Biochem. Zeit.*, 1920, t. **108**, p. 75 par saponification partielle de l'azélate d'éthyle (R' = 80 0/0). De même G. M. Robinson et R. Robinson, *Soc.*, 1925 p. 2204. $Eb_{16} = 198°$, F. 32°, R' = 10 0/0. Le rendement en monoéthers par saponification partielle des diéthers varie d'après le chercheur. Il est plutôt fonction de la façon dont est opéré le mélange de l'éther et d'alcali. (Voir Grün et Wirth, *loc. cit.*)

(24) *Bull. Soc. ch.* Fr. (3), t. **21**, p. 1061.

Action de la chaleur sur l'azélate acide d'éthyle. — On chauffe un échantillon de monoéther fraîchement distillé pendant 5 h. vers 280°, c'est-à-dire on le soumet à la même température que la réaction qui lui a donné naissance à partir du diacide et de l'éther neutre. Par fractionnement dans le vide on isole dans la fraction de tête de l'azélate neutre d'éthyle, de point d'ébullition déjà indiqué et de $n_D^{16} = 1,4380$.

Monoéthers de l'acide succinique.

La préparation du monoéther éthylique a été déjà donnée dans notre précédent mémoire.

L'éther monométhylique se prépare en chauffant pendant quelques heures vers 200° un mélange équimoléculaire de succinate de méthyle et d'acide succinique. Par fractionnement dans le vide on obtient un produit passant sous 4 mm. à 121-123°, F. 56°.

La préparation de ce monoéther est décrite dans les mémoires suivants :

Bone, Subborough et Sprankling, *Soc.*, t. **85**, p. 539, par chauffage de l'anhydride succinique avec l'alcool méthylique.

E. R. Thomas et J. Sudborough, *Soc.*, t. **101**, p. 317-328, par éthérification directe de l'ac. succinique avec l'alcool méthylique (chauffage à 100°) F. 56°,5-57°,5. Rt = 11,3 0/0.

T. Komnenos, M., 1911, t. **32**, p. 74 en traitant le diéthylsuccinate par le méthylate de Na en soi. méthanolique, F. 56°.

Action de la chaleur sur le succinate acide de méthyle. — Chauffé pendant 5 h. à 200°, c'est-à-dire à la même température qui l'a engendré, le monoéther se transforme partiellement en diéther $n_D^{18} = 1,4202$.

Action de deux molécules de succinate de méthyle sur une molécule d'acide succinique. — Mode opératoire, durée de chauffe, etc., comme ci-dessus. Le rendement est meilleur en ce sens que l'excès d'éther neutre a fait déplacer l'équilibre de gauche à droite (voir équation I).

Monoéthers de l'acide oxalique.

L'acide éthoxalique (oxalate acide d'éthyle) a été déjà décrit dans nos mémoires précédents. Il est à conseiller de diminuer le plus possible la durée de chauffe, de contrôler rigoureusement la température de la réaction (120-130°) et de distiller le monoéther sous pression réduite (5 mm.).

Dans quelques essais nous avons examiné l'action catalytique de l'acide sulfurique, sans pourtant obtenir un déplacement de l'équilibre. On a chauffé, par ex., à 120-130°, 50 gr. d'oxalate d'éthyle + 30 gr. d'acide oxalique + 5 gouttes d'acide sulfurique conc. jusqu'à la dissolution complète de l'acide et puis on a abandonné quelque temps. On a essoré l'acide et on a fractionné dans le vide (sous 5-7 mm. de pression) sans se soucier de la présence de SO^4H^2 ou du sulfate d'éthyle. Le rendement a été le même que dans les opérations décrites précédemment.

Remarque. — Nous avons dû interrompre nos essais de réduction par la méthode de Bouveault et Blanc des monoéthers des acides dicarboniques en vue d'obtenir les acides oxypolyméthylènecarboniques $CO^2H(CH^2)^nCH^2OH$ (matière première pour la préparation des lactones à grand nombre de chaînons), MM. P. Chuit et J. Hausser nous ayant devancé sur cette question. Voir leur mémoire publié dans *Helv. chim. Acta*, t. **12**, p. 463-492 ; 1929.

(Laboratoire de chimie thérapeutique de l'Institut Pasteur.)

N° 108. — Déshydratation par la potasse du groupement éthylol contigu au noyau benzénique. II. Aminostyrolènes (1). Préparation et propriétés ; par **Sébastien SABETAY** et **TCHANG MINTSOU.**

(31.7.1929.)

Dans un mémoire précédent (2) l'un de nous a montre que par distillation de l'alcool β-phényléthylique (I) sur de la potasse anhydre on obtient le styrolène avec un rendement excellent. Cette déshydratation facile d'un groupement alcool primaire nous parut être une propriété caractérisque du groupement éthylol CH^2CH^2OH fixé à un noyau aromatique, position permettant la formation d'une double liaison contiguë au noyau benzénique, réalisant ainsi « la position favorisée » (II) de doubles liaisons actuellement conjuguées. Nous avons essayé de déshydrater divers alcools primaires, secondaires et tertiaires, par la potasse, mais chose étonnante cette déshydratation n'a eu lieu que pour les alcools du type de l'alcool phényléthylique primaire. L'alcool phényléthylique secondaire (III), qui passe pour facilement déshydratabie, ne se déshydrate pas dans les conditions mentionnées ci-dessus.

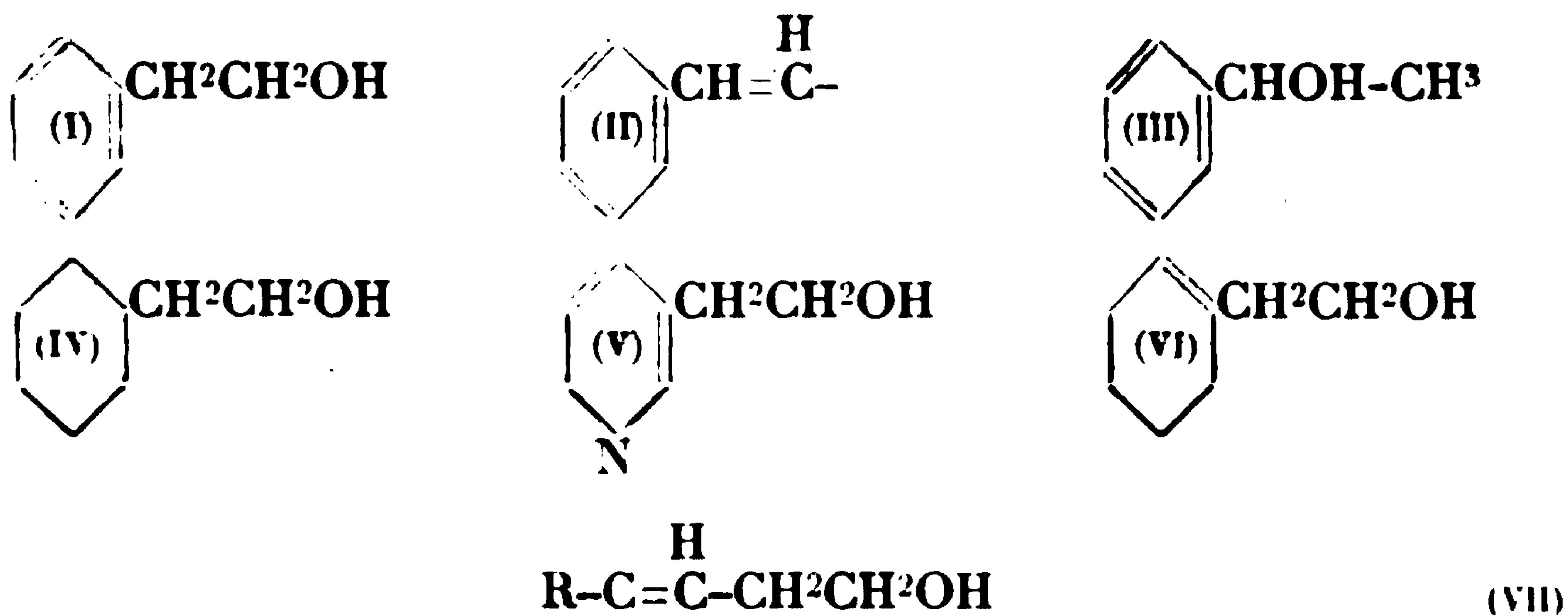
Dans une étude systématique qui paraîtra plus tard, nous avons analysé l'influence de divers facteurs sur la facilité de déshydratation du groupement éthylolique. Nous pouvons dès maintenant affirmer que la présence du noyau benzénique (ou en général d'un noyau plus ou moins aromatique) est nécessaire pour que la déshydratation se fasse. L'alcool hexahydrophényléthylique (IV), qui contient la même disposition moléculaire que l'alcool β-phényléthylique (sauf le noyau aromatique qui est complètement hydrogéné) reste inaltéré par distillation à la potasse. Nous avons étendu nos essais à d'autres noyaux plus ou moins aromatiques (naphtalène, phénanthrène, thiophène, pyridine, quinoléine, furfurane.

(1) Sous la dénomination de styrolènes nous entendons seulement les dérivés vinylés, mais non pas les dérivés allylés et propénylés, comme le font certains auteurs.

(2) S. SABETAY, *Bull.* (4), 1929, t. **45**, p. 69.

(3) A. LADENBURG, *D. ch. G.*, 1889, t. **22**, p. 2585. Voir aussi la stabilité beaucoup plus grande du dérivé hydrogéné dans l'hétérocycle, la pipécolylalkine, $C^5H^9(CH^2CH^2OH)NH$

yrrol, etc.) et à leurs produits d'hydrogénation du noyau, pour voir si par exemple la déshydratation facile de l'éthylol pourrait constituer une réaction caractéristique des noyaux en quelque sorte « aromatiques ». Certains faits dans la série pyridique ne sont pas pour nous contredire. L'α-picolylalkine (V) se déshydrate en vinylpyridine non seulement par chauffage à la potasse, mais aussi par simple distillation à la pression ordinaire (3). D'antre part, nous avons entrepris des essais de déshydratation des alcools du type (VI) et (VII) :



$$R\text{-}\overset{H}{C}=C\text{-}CH^2CH^2OH \qquad (VII)$$

car on pourrait très bien penser que la « position favorisée » des doubles liaisons actuellement conjuguées se réduise à la tendance de formation d'un seul couple de doubles liaisons conjuguées. D'une manière générale on peut déshydrater tous les alcools primaires, secondaires ou tertiaires. Mais on peut se rendre compte de la sélectivité de cette déshydratation en déterminant la facilité de déshydratation par des agents différents. Ainsi, par exemple, l'alcool phénylpropylique $C^6H^5CH^2CH^2CH^2OH$ traité par $SOCl^2$ donne de l'allylbenzène mélangé d'un peu d'isoallylbenzène (4) ; distillé sur la potasse il ne s'altère pas. Le phényléthylcarbinol $C^6H^5CHOH.C^2H^5$ se déshydrate si on le fait passer sur l'aggloméré de terre d'infusoires (« porosite » de Fourneau) chauffé vers 400° (5) ; il ne s'altère pas si on le distille sur la potasse. L'alc. β-phényléthylique chauffé avec le bisulfate de Na pendant 2 h. vers 160-170° se déshydrate avec formation d'éther-oxyde $(C^6H^5CH^2CH^2)O$ et non de styrolène (J. B. Senderens, *C. R.*, 1929, t. **188**, p. 1073). Chauffé pendant 4 h. à 150-160° avec $SO^4H^2 + 3H^2O$ (5 vol. 0/0 d'alcool), l'alc. β-phényléthylique donne également l'éther-oxyde (Rᵗ 80 0/0). Le phénylméthylcarbinol se déshydrate dans ces mêmes conditions en styrolène et ceci même après court chauffage vers 110° avec les 2/100 de son vol. de $SO^4H^2 + 3H^2O$ (Senderens, *C. R.*, 1926, t. **182**, p. 692).

Comme nous l'avons montré dans notre précédent mémoire, on peut utiliser la réaction de déshydratation à la potasse, soit pour des analyses, soit pour des préparations. Dans la série des anilines

(4) Mme Ramart-Lucas et Mlle Amagat, *C. R.*, 1929, p. 638.
(5) E. Fourneau et J. Puyal, *Bull.* (4), 1922, t. 31, p. 424 et *Ann. Fisica et Quim.*, 1922, p. 394).

il manquait une méthode permettant d'arriver facilement aux dérivés vinylés. Or, il était intéressant d'étudier les aminostyrolènes (les vinylanilines) au point de vue chimiothérapeutique, pouvoir colorant, etc., d'autant plus que le groupement NH^2 permet la préparation de toute une gamme de dérivés, possédant le groupement vinyle. Les méthodes déjà employées [décarboxylation de l'acide *p*-aminocinnamique (Bernthsen et Bender), réduction au moyen de $SnCl^2 + HCl$ des nitrostyrolènes (Komppa)] utilisent, ou des températures élevées, ou des milieux acides, ce qui accélère la polymérisation des styrolènes résultants. En effet, le *p*-aminostyrolène, F. 81°, décrit pas G. Bender (6) et Bernthsen et Bender (7) n'est pas le monomère mais un polymère. L'ortho-aminostyrolène décrit par G. Komppa (8) comme extraordinairement instable, est un corps qui distille très bien. On arrive très facilement aux aminostyrolènes en distillant sous un vide partiel sur la potasse les alcools amino-phényléthyliques. Ces derniers s'obtiennent par réduction des alcools nitro-phényléthyliques, qu'on prépare à leur tour par nitration de l'acétate de l'alcool β-phényléthylique. Les rendements sont très satisfaisants. Beaucoup de propriétés chimiques des vinylanilines rappellent celles des anilines.

L'importance qu'ont pris, tout récemment, les polymères du styrolène au point de vue théorique, grâce aux travaux de Staudinger et de ses collaborateurs, nous donne l'espoir que notre méthode pourra mettre à la disposition de ces savants un grand nombre de styrolènes substitués qui peut-être se prêteront à une étude théorique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Préparation du styrolène à partir des têtes et des queues de la préparation de l'alcool β-phényléthylique.

La maison Orgauico (Nanterre) vendant 17 fr. le kilo un alcool phényléthylique désigné sous le nom « d'écarts », il nous a paru intéressant de déterminer si cet alcool ne pourrait servir de matière première avantageuse à la préparation du styrolène. Par distillation fractionnée de 100 gr. on obtient les fractions suivantes : 10 gr. $Eb_5 = 65\text{-}84°$, 57 gr. $Eb_5 = 84\text{-}100°$, 21 gr. $Eb_5 = 100\text{-}130°$. On peut déshydrater à la potasse sans distillation préalable du produit « écarts » ou mieux, en rejetant les têtes et les queues, c'est-à-dire en se servant de la fraction $Eb_5 = 84\text{-}100°$. Le mode opératoire est celui déjà décrit dans le mémoire cité plus haut (2). Il est préférable de se servir de ballons de cuivre. Le rendement minimum en produit redistillé par rapport à l'alcool phényléthylique « écarts » est de 33 0/0, c'est-à-dire qu'on obtient 1 kg de styrolène à partir de 3.800 kg d'alcool phényléthylique « écarts ».

(6) BENDER, *D. ch. G.*, 1881, t. 14, p. 2359.
(7) BERNTHSEN et BENDER, *D. ch. G.*, 1882, t. 15, p. 1982. Voir aussi KOMPPA.
(8) G. KOMPPA, *D. ch. G.*, (extraits), 1893, t. 26, p. 677.

Essai de préparation de l'hexahydro-styrolène.

Pour voir si le noyau benzénique joue un rôle dans la déshydratation du groupement éthylol, nous avons essayé de déshydrater à a potasse l'alcool β-hexahydrophényléthylique.

On prépare avantageusement cet alcool (aie. β-cyclohexyléthylique, cyclohexyléthanol) en utilisant la technique de Grignard, c'est-à-dire en faisant agir l'oxyde d'éthylène sur le chlorure de cyclohexylmagnésium. On prépare d'abord le magnésien du chlorure de cyclohexyle. puis on ajoute à — 10° l'oxyde d'éthylène dissous dans l'éther anhydre. On abandonne quelque temps et l'on chasse ensuite l'éther au bain-marie. Quand tout l'éther est parti, une réaction très violente se déclenche, réaction qu'on modère en plongeant le ballon dans le mélange réfrigérant. Après ce traitement habituel on obtient un produit passant sous 15 mm. à 97-99°, $n_D^{20} = 1,4670$, $D_{20}^{20} = 0,9148$. R. M. tr. 38,76. Calculé pour $C^8H^{16}O$: 38,46. C'est un liquide clair, insoluble dans l'eau, de saveur amère, brûlante, d'odeur plutôt « cyclohexanique » que rosée, comme la décrivent Zelinsky et Skita (9).

p-Aminostyrolène (p-vinylaniline).

L'alcool *p*-aminophényléthylique a été préparé d'après les indications de E. Ferber (10), c'est-à-dire par nitration de l'acétate de l'alcool β-phényléthylique, saponification de l'acétate et réduction au moyen de la poudre de zinc + $CaCl^2$ de l'alcool *p*-nitrophényléthylique qui en résulte. Au lieu de libérer l'alcool *p*-nitrophényléthyiique de l'huile qui l'accompagne par pressage sur la terre poreuse, comme le recommande Ferber, nous avons fait cristalliser le mélange des dérivés ortho et para nitrés dans l'alcool à 30 0/0. Par essorage on sépare l'alcool *p*-nitrophényléthylique du dérivé ortho qui se dépose sous forme huileuse.

p-Aminostyrolène. — On distille sous un vide partiel (en évitant de prendre un trop petit ballon) 20 gr. d'alcool *p*-aminophényléthylique sur 10 gr. de potasse anhydre grossièrement pulvérisée.

(9) Bibliographie de l'alcool hexahydrophényléthylique :

Zelinsky, *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 2628. Par action du trioxyméthylène sur l'iodure d'hexahydrobenzylmagnésium. $Eb_{13} = 97-100°$, $d_4^{20} = 0,9153$, $n_D^{20} = 1,4647$, odeur aromatique rappelant l'huile de rose.

A. Skita, *D. ch. G.*, 1915, t. **45**, p. 1694. Par réduction catalytique du β-phényléthylacétate. Eb. = 206-209°. Odeur agréable rappelant l'huile de rose.

G. S. Hiers et R. Adams, *J. Amer. chem. Soc.*, 1926, t. **48**, p. 1089-1093 et p. 2385. Par action de l'oxyde d'éthylène sur le bromure de cyclohexylmagnésium en milieu éther benzène. $Eb_u = 87-89$, $d_4^{25} = 0,9183$, $n_D^{25} = 1,4636$.

A. M. Burger, *Riechstoffindustrie*, 1928, t. **3**, p. 32-33, 45-46 et 54. Sur l'odeur de l'alcool hexahydrophényléthylique.

(10) E. Ferber, *D. ch. G.*, 1929, t. **62**, p. 183.

Extraire le distillat à l'éther. Décanter, sécher, chasser l'éther sur le bain-marie, et distiller le résidu dans le vide en ayant soin d'ajouter un peu d'hydroquinone. Le *p*-aminostyrolène passe sous 4 mm. à 98-100°. C'est un liquide réfringent, incolore, à odeur d'aniline, de saveur brûlante et amère. Comme l'aniline, ce produit jaunit à l'air. Refroidi il se présente sous forme d'une masse cristallisée, fondant vers 23°,5 $n_D^{21,5} = 1,6250$, $d_4^{21} = 1,012$. R. M. tr 41,55. Calculé pour C^8H^9N : $|_4^= = 39,38$ (pour la valeur H^2N-Bz = 3,213) par conséquent $E\Sigma_D = 1,82$. — Comme l'aniline, la *p*-vinylaniline est assez soluble dans l'eau, surtout à chaud. Elle est soluble dans les alcools absolu et aqueux et entraînable à la vapeur d'eau. En solution tétrachlorocarbonique, elle décolore le brome avec formation d'un précipité que nous n'avons pas étudié de près.

Chlorhydrate. — On dissout l'amine dans de l'éther anhydre et on fait passer un courant d'HCl sec. Il se forme un précipité blanc qui, par essorage, devient jaune citron. Bien lavé à l'éther, le chlorhydrate est prêt pour l'analyse. On peut du reste le faire cristalliser dans un mélange d'alcool et d'éther.

Dosage du chlore (Volhard) : 0,1307 gr. subst. emploient 8,40 cc. NO^3Ag *n*/10 (calculé pour $C^8H^{10}NCl$: 8,40).

Le chlorhydrate du *p*-aminostyrolène est soluble dans l'eau et dans les alcools méthylique et éthylique. Il est insoluble dans l'éther acétique, l'éther de pétrole, le benzène, le chloroforme.

o-Aminostyrolène (o-vinylaniline).

Pendant la préparation de l'alcool *p*-nitrophényléthylique, il se forme des quantités appréciables de dérivé ortho. (Le rendement varie avec les conditions expérimentales). On le sépare de la couche hydroalcoolique et on le distille sous pression réduite $Eb_6 = 165$-167°. Liquide jaune qui n'abandonne aucun cristal par refroidissement dans le mélange réfrigérant. Il est bien probable que le dérivé ortho retienne un peu de dérivé en para solution mais pour l'essai de déshydratation à la potasse cela n'a pas d'importance.

Par réduction avec la poudre de zinc + $CaCl^2$ (voir dérivé para on obtient *l'alcool orthoamino-β-phényléthylique*, distillant sous forme d'une huile épaisse qui se prend en masse. $Eb_6 = 152$-153. Soluble dans l'eau. Jaunit à l'air (11). Comme l'alcool *o*-aminophényléthylique contient la même disposition ortho que l'anthranilate de méthyle, le méthylanthranilate de méthyle, la damascénine, l'*o*-aminoacétophénone, l'*o*–aminobenzaldéhyde (12), etc., il nous a paru intéressant d'étudier son odeur. La fraction de cœur d'un produit trois fois distillé possédait une faible odeur indolique. Nous revien

(11) L'étude plus détaillée des alcools o-nitro et o-aminophényléthyliques et de leurs dérivés, fera l'objet d'un mémoire ultérieur en collaboration avec M. J. Bléger.

(12) V. Cohn-Richter, *Die Riechstoffe* 1924, p. 202.

Tableau comparatif des constantes des aminostyrolènes.

Aminostyrolènes	Auteurs	Eb.	n_D	d	Rm calculée **39,38** (H^2N-Bz étant égal à 3,213)	$E\Sigma_D$
Ortho....	1. Komppa (8), réductiou de l'*o*-nitrostyrol........	Instable				
	2. Sabetay et Mintsou.....	$Eb_3 = 97-98°$	$n_D^{21} = 1,6130$	$d_{21}^{21} = 1,015$	Rm trouvée = 40,86	1,24
Méta.....	1. Komppa (14) réduction du *m*-nitrostyrol par $SnCl^2 + HCl$............	$Eb_{12-13} = 112-115°$				
	2. Tutin, Caton, Hann (15), même méthode..........					
Para.....	1. Bernthsen et Bender (7).	F. 81°				
	2. Komppa (Beilstein) par réduction du γ-nitrostyrol..................	Instable				
	3. Sabetay et Mintsou.....	$Eb_4 = 98-100°$ F. 23°,5	$n_D^{21} = 1,6252$	$d_{21}^{21} = 1,014$	Rm trouvée = 41,55	1,82

(14) G. Komppa, *D. ch. G.*, t. **26**, p. 677.

(15) Tutin, Caton, Hann, *Chem. Soc.*, t. **95**, p. 2113-2123.

drons sur cette question, ainsi que sur celle de l'odeur d'autres dérivés ortho-aminés.

Ortho-aminostyrolène. — La déshydratation de l'alcool *o*-amino-phényléthylique par la potasse s'effectue sous un vide partiel, comme dans le cas du dérivé para. La réaction évolue dans le sens de la formation de l'amino-styrolène et non dans le sens également concevable d'une cyclisatiou en *o*-dihydroindol (indoline) (13) $(o)\text{-}C^6H^4<{CH^2 \atop NH}>CH^2$. L'orthoamino-styrolène, redistillé en présence d'un peu d'hydroquinone passe sous 8 mm. à 97-98°. Le rendement est très satisfaisant. C'est un liquide incolore, prenant une teinte jaune à l'air, réfringent, à odeur d'aniline, de saveur amère brûlante. Il décolore le brome chloroformique. Ses constantes sont : $n_D^{21} = 1{,}6130$, $d_4^{21} = 1{,}015$. R. M. tr. 40,86. Calculé pour $C^8H^9N \mid\overline{_4} = 39{,}38$ (pour la valeur de $H^2\text{-}NBz = 3{,}213$), par conséquent $E\Sigma_D = 1{,}24$.

Chlorhydrate. — Se prépare en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique sec dans la solution éthérée de l'amino-styrolène. Les flocons, blancs d'abord, deviennent par essorage jaune citron. On fait cristalliser dans un mélange d'alcool et d'éther. Poudre cristalline jaune citron, soluble dans l'eau.

Analyse (Volhard). — 0gr,1433 subst. corresp. à 9cc,30 NO^3Ag *n*/10. — Calculé pour $C^8H^9N.HCl$, 9cc,22.

Il est très probable que la déshydratation de l'alcool *m*-amino-β-phényléthylique peut s'effectuer d'une manière identique. Nous avons l'intention d'appliquer la même méthode aux benzènes polyéthylolés pour arriver aux polyvinylbenzènes.

(Laboratoire de Recherches de la Parfumerie Houbigant, Puteaux (Seine).

N° 109. — Sur la décomposition du dichloro-iodure de phényle (I); par MM. Enrique V. ZAPPI et Venancio DEULOFEU.

(20.7.1929.)

Le dichloro-iodure de phényle, découvert par Willgerodt en 1886 (1), a toujours attiré l'attention par sa position exceptionnelle parmi les dérivés organiques halogénés.

L'iode, dans ce composé, fonctionne tout à fait comme un élé-

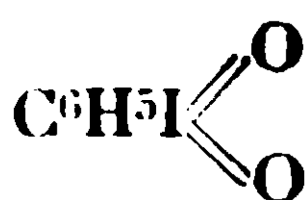
(13) L'indoline possède la même formule brute et presque les mêmes constantes que l'o-aminostyrolène. Les constantes trouvées par J. v. Braun, *D. ch. G.*, 1911, t. **44**, p. 2158, sont : Eb. = 229-230°, $d_4^{20} = 1{,}0690$, $n_D^{20} = 1{,}5923$.

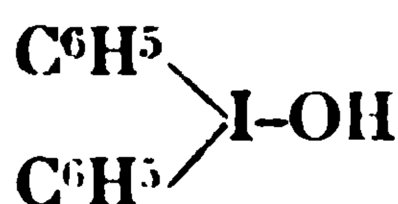
(1) *J. prak. Chem.* (2), 1886, t. **33**, p. 154.

ment trivalent, avec le caractère « métallique » que nous retrouvons dans ses dérivés du diphényl-iodoninm (I-IV).





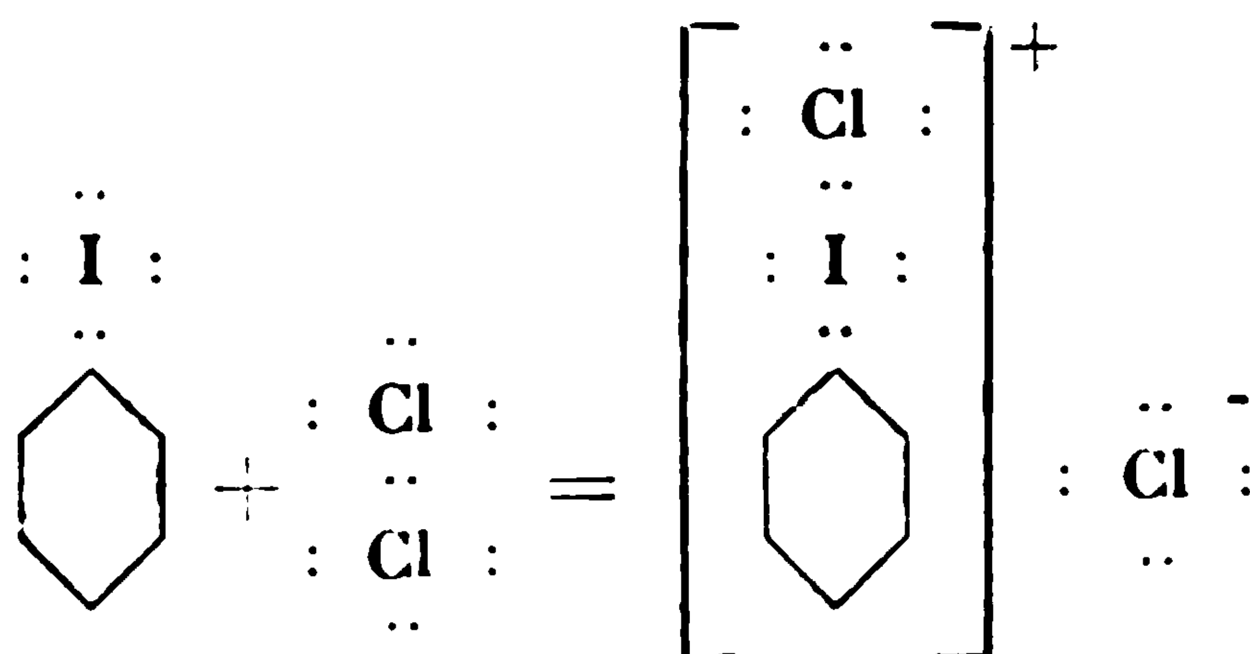




(I) (II) (III) (IV)

Ces anomalies ont été expliquées d'une façon générale en disant qu'elles sont la conséquence du caractère plus électro-positif, plus métallique, de l'iode au regard des autres halogènes.

Tout récemment l'application des théories électroniques a permis de donner une explication plus rationnelle de ces phénomènes, telles que nous le trouvons dans Lewis (2) ou dans les formulations de Knorr (3), en représentant la formation et la constitution du dichloro-iodnre de phényle de la manière suivante (V) :



Il est bien évident, dans cette formule, que les deux atomes de Cl sont réunis à l'iode par des forces distinctes. L'un est lié par une covalence (deux électrons, apportés un par chaque atome) l'autre l'est seulement par l'action des charges électriques opposées, c'est-à-dire par une électrovalence, comme les ions d'un sel, ce qui devrait aboutir à une réactivité distincte de chacun des Cl.

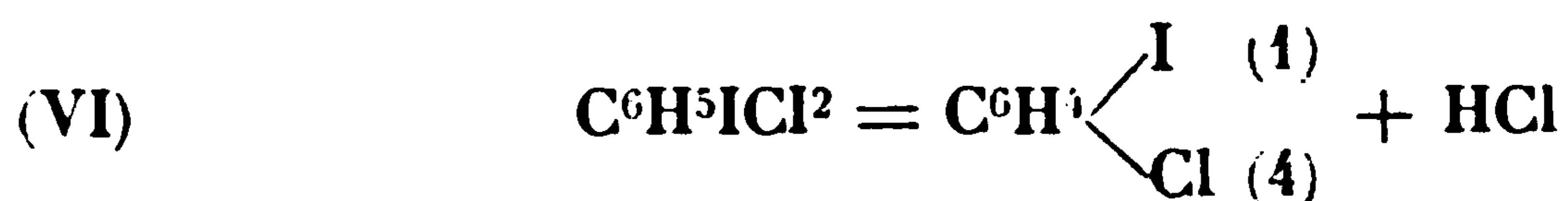
Dans bien des circonstances, le Cl du dichloro-iodure de phényle se comporte comme s'il avait des aptitudes de réaction égales en dégageant quantitativement le I du Kl ou donnant naissance aux dérivés iodosés par digestion avec les alcalis, mais dans quelques cas on peut noter une différence.

Keppler (4) signala que le dichloro-IPh, exposé à l'air, se transforme lentement en HCl et *p*-Cl-iodobenzène, décomposition qu, est très rapide quand le composé est exposé au soleil.

Werner et Caldwell (5) trouvèrent que le chauffage du dichloro-IPh donne lieu à un dégagement de 27 0/0 de son contenu de Cli ou de 23 0/0 si le chauffage est lent, en même temps qu'il se forme de l'iodobenzène, du *p*-Cl-iodobenzène et du HCl.

(2) *Valence and the structure of atoms and molecules*, New-York, 1923, p. 108.
(3) *Chem. Abstracts*, 1923, t. 17, p. 3265.
(4) *D. ch. G.*, 1898, t. 31, p. 1136.
(5) *Chem. Soc.*, 1907, t. 91, p. 529.

Ces réactions démontrent bien qu'il y a une transposition d'un Cl à la position para du noyau benzénique dont le H s'unit à l'autre Cl pour former HCl (VI) en même temps qu'une autre réaction (VII) avec dégagement total du Cl se produit.



(VI) $$C^6H^5ICl^2 = C^6H^4\begin{cases} I & (1) \\ Cl & (4) \end{cases} + HCl$$



(VII) $$C^6H^5ICl^2 = C^6H^5I + Cl^2$$

Dans ces deux réactions, qui sont simultanées, l'on peut voir que, dans la première, le Cl se comporte comme Cl^-, à la façon du Cl de l'acide chlorhydrique H^+Cl^-, tandis que dans la deuxième il est analogue à du Cl^+, qui précipite l'iode du KI, comme dans Cl^+OH^-.

Si l'on examine l'équation VI il est clair que pour chaque atome de Ci dégagé comme HCl il y en a un autre qui se transpose en donnant du *p*-Cl-iodobenzène, de sorte que, si l'on retranche le double du Cl dosé comme HCl de la quantité totale de Cl contenue dans le dichloro-IPh, mis en réaction, on pourra trouver la quantité de Cl qui devrait se dégager comme Cl moléculaire suivant VII et établir ainsi dans quelle proportion ont lieu les réactions VI et VII.

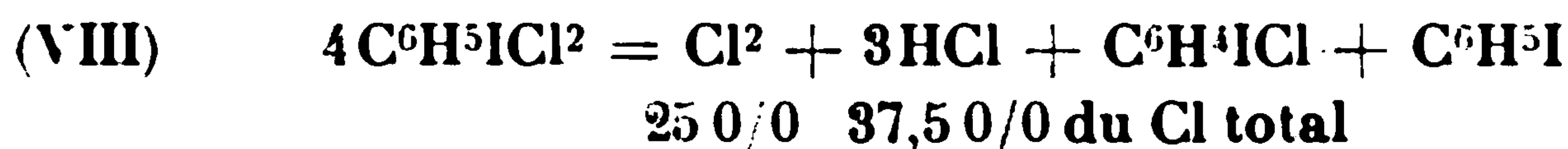
Nous avons essayé d'établir cette proportion en mettant le dichloro-IPh, en présence d'un bon accepteur de Cl, tel que l'alcool allylique.

En mélangeant des parties égales de dichloro-IPh et d'alcool allylique, le dichloro tombe au fond du tube mais, après un temps d'induction, commence une réaction énergique avec dégagement d'abondantes vapeurs de HCl tandis que le dichloro-IPh se dissout et disparaît sans que l'on observe dégagement de Cl (6).

Nous avons dosé le HCl dégagé par cette réaction, dans diverses conditions, et nous avons trouvé des chiffres qui démontrent que cette décomposition est identique à la décomposition thermique étudiée par Werner et Caldwell.

L'étude des tableaux publiés dans la partie expérimentale nous démontre que sous l'influence de l'alcool allylique le dichloro-IPh dégage environ 37 0/0 de son Cl comme CHCl, un autre 37 0/0 de Cl se transpose et finalement le 26 0/0 restant doit se dégager comme tel et est fixé par la double liaison de l'alcool allylique ajouté en grand excès.

On peut dire que les deux réactions VI et VII se produisent simultanément et dans cette relation 3 de VI et 1 de VII, donnant ensemble :



(VIII) $$4C^6H^5ICl^2 = Cl^2 + 3HCl + C^6H^4ICl + C^6H^5I$$

25 0/0   37,5 0/0 du Cl total

(6) L'étude minutieuse de cette réaction, qui fera l'objet d'un autre mémoire, est avancée et elle nous montre que dans ce cas, il y a formation d'iodobenzène, de *p*-Cl-iodobenzène et de dérivés chlorés de l'alcool allylique.

Cette proportion est maintenue pour les diverses concentrations de l'alcool allylique (tableau I).

La dilution avec divers alcools (tableaux II et III) ne produit pas une altération notable des chiffres indiqués.

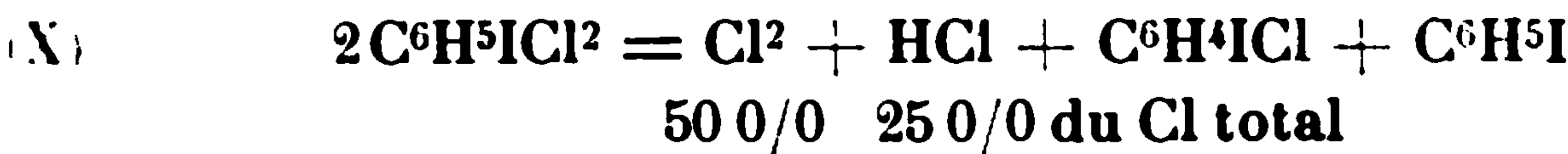
La présence de l'eau produit une augmentation de HCl (tableau IV) probablement en introduisant une deuxième réaction déjà indiquée par Willgerodt



$$\text{(IX)} \qquad C^6H^5ICl^2 + H^2O = 2\,HCl + C^6H^5IO$$

Les dissolvants organiques communs et autres corps ont une influence minime ou tout à fait nulle sur le dichloro-IPH (tableau V).

Avec les dissolvants chlorés, chloroforme et tétrachlorure de carbone, il y a un plus grand dégagement de Cl moléculaire (tableau VI). Evidemment, pour une raison inconnue, ces dissolvants donnent prépondérance à la réaction VII qui se produit dans la même proportion que VI, donnant ensemble :



$$\text{(X)} \qquad 2\,C^6H^5ICl^2 = Cl^2 + HCl + C^6H^4ICl + C^6H^5I$$

50 0/0 25 0/0 du Cl total

Ces réactions n'ont pas lieu avec la même intensité sous l'influence d'autres alcools monovalents ni polyvalents, comme la glycérine, ni de l'éther éthylique ni de l'aldéhyde formique. Il ne suffit pas pour les produire qu'il y ait une double liaison, parce que les éthers allyliques (acétate et butyrate d'allyle) n'ont pas d'action.

TABLEAU I.

Influence de la concentration.

PhICl², gr.	Allylique	Relation moléculaire	Cl dosé	Relation 0/0 Cl comme ClH	Relation 0/0 Cl moléculaire
0,2290	1/4 cc.	1 : 4,3	0,02183	36,7	26,6
0,2000	1/2	1 : 10	0,01977	38	24
0,2150	1	1 : 18	0,02115	38,4	23,2
0,2180	1	1 : 18	0,02125	37	26
0,2678	2	1 : 32	0,02662	38	24
0,2036	2	1 : 39	0,01917	36	28
0,1994	2	1 : 40	0,01980	38	24
			Moyenne	37,4	25,1

Tableau II.

Influence de l'alcool éthylique.

$PhCl^2$, gr.	Mélange		Cl dosé	Relation 0/0	
	Allyl.	Ethyl.		Cl comme ClH	Cl moléculaire
	cc.	cc.			
0,2436	2	1/4	0,02318	37,1	25,8
0,2191	2	1/2	0,02115	37,2	25,5
0,2205	2	1	0,02115	37,1	25,5
0,2068	2	1	0,01977	36,8	26,4
0,2159	1/4	2	0,02105	37,6	24,8
			Moyenne..	37,1	25,7

Tableau III.

Influence de quelques alcools.

Mélange ; $0^{cc},25$ d'alcool allylique avec 2 cc. des alcools suivants :

$PhCl^2$, gr.	Alcools	Cl dosé	Relation 0/0	
			Cl comme ClH	Cl moléculaire
0,2346	Méthylique	0,02453	40	20
0,2284	Propylique	0,02250	38	22
0,2063	Iso-propylique	0,02044	38,2	23,6
0,2248	Butylique	0,02183	37,4	25,2
0,2348	Amylique sec.	0,01977	36,9	26,2
0,2050	Octylique	0,01977	37,2	25,6
0,2474	Benzylique	0,02524	39,1	21,0
		Moyenne..	39,1	23,0

Partie expérimentale.

Pour doser le HCl dégagé dans les diverses réactions nous employâmes un calcimètre, de ceux usités pour le dosage de CO^2 dans les pierres calcaires, dans le laveur duquel nous mettons une solution de KOH à 10 0/0 pour retenir le HCl dégagé.

TABLEAU IV.

Influence de l'eau.
Mélange 2 cc. d'alcool allylique avec les quantités suivantes d'eau

$PhICl^2$, gr.	Eau	Cl dosé	Relation 0/0 Cl comme ClH
0,1993	cc. 1	0,02658	51,5
0,2102	1	0,02356	49,4
0,2031	1/2	0,03067	57,8
0,2077	1/2	0,02938	54,5
0,1980	1/4	0,02658	51,6
0,2274	1/4	0,02658	49,5
		Moyenne	52,4

TABLEAU V.

Influence de quelques solvants.
Mélange ; 0^{cc},2 d'alcool allylique avec 2 cc. des solvants suivants :

$PhICl^2$, gr.	Solvants	Cl dosé	Relation 0/0	
			Cl comme ClH	Cl moléculaire
0,2042	Benzène	0,01977	37,5	25,4
0,2620	Toluène	0,02524	36,1	27,8
0,2792	Xylène	0,02598	36,1	27,8
0,2124	Ether de pétrole	0,02044	37,1	25,8
0,2256	Aldéh. éthylique	0,02044	34,9	31,2
		Moyenne	36,3	27,6

Dans le calcimètre on met les quantités pesées de dichloro-IPh et du liquide dont on veut étudier l'influence.

Quand la réaction est terminée on introduit un excès de solution de KOII pour faire bleuir un morceau de papier de tournesol. Le contenu du calcimètre, ainsi que de son laveur, est versé dans un vase à précipitation, on lave avec de l'eau et après addition de NO^3H on dose le C aprll a méthode de Charpentier-Volhard. Avant

Tableau VI.

Influence des solvants chlorés.
Mélange : 0^{cc},25 d'alcool allylique et 2 cc. des solvants suivants :

$PhICl^2$, gr.	Solvants	Cl dosé	Relation 0/0 Cl comme ClH	Relation 0/0 Cl moléculaire
0,2830	CCl^4	0,01739	23,7	52,6
0,2397	CCl^4	0,01740	28	44
		Moyenne pour CCl^4..	25,8	48,3
0,2178	$CHCl^3$	0,01842	32,6	34,8
0,2224	$CHCl^3$	0,01569	27,2	45,6
		Moyenne pour $CHCl^3$.	29,9	40,2
		Moyenne totale......	27,8	44,2

chaque essai on faisait une épreuve en blanc avec la substance que l'on désirait contrôler.

Conclusions.

L'alcool allylique décompose rapidement, à la température ordinaire, le dichloroiodure de phényle, mettant en liberté 36 à 40 0/0 du Cl de ce composé comme HCl, 36 à 40 0/0 du Cl se transposent pour former du *p*-chloro-iodobenzène et le reste du Cl est rapidement fixé par l'alcool allyllique présent.

Cette réaction a lieu aussi quand l'alcool allylique est dilué avec d'autres alcools aliphatiques saturés ou avec des dissolvants neutres, benzène, toluène, xylène et éther ordinaire, et est représentée dans son ensemble par l'équation VIII.

Ces dissolvants n'ont presque pas d'action décomposante sur le dichloro-iodure de phényle, ainsi que l'aldéhyde formique, la glyglycérine et l'acétate ou le butyrate d'allyle, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone.

En présence des dissolvants chlorés la décomposition du dichloro-IPh par l'alcool allylique se fait suivant la réaction X.

(Laboratorio de Quimica Organica
Catedra del Dr Zappi,
Facultad de Sciencias Exactas, Buenos-Aires (Argentina).

N° 110. — Sur les cyclohexanediols (2e mémoire). Sur quelques éthers-sels des quinites cis et trans,

par MM. L. PALFRAY et B. ROTHSTEIN.

(25.7.1929.)

Ou sait que les acétates du cyclohexanediol-1.4 (quinite) ont été obtenus par Ad. Baeyer (1) en traitant, à l'ébullition, par un excès d'anhydride acétique, le produit de réduction de la cyclohexanedione-1.4. Du produit distillé, il isolait ensuite, par cristallisation fractionnée, le *diacétate trans*, F. 102-103° qui, beaucoup moins soluble se sépare le premier, puis le *diacétate cis* F. 34-36° (2).

Nous avons d'abord reproduit cette préparation d'après Baeyer et obtenu les mêmes résultats.

Ensuite, dans l'espoir d'obtenir directement et séparément les acétates cis et trans, nous avons modifié la technique, d'une part en partant des isomères purs de la quinite et non pas du mélange, d'autre part, en abaissant autant que possible la température de réaction, ce qui nous a amenés à faire agir, en présence de pyridine, soit le chlorure d'acétyle, soit l'anhydride acétique.

Les autres éthers-sels ont été obtenus, de la même façon, à partir des chlorures d'acides correspondants.

I. — *Acétates.*

Dans un premier essai, nous avons traité directement 5gr,8 de *quinite cis*, additionné de 9 gr. (léger excès) de pyridine anhydre, par 8 gr. (un peu plus de 2 molécules) de chlorure d'acétyle ajouté goutte à goutte. La réaction a été terminée en maintenant quelque temps sur B.-M. On a repris alors par l'éther, lavé comme d'ordinaire à l'eau, à l'acide chlorhydrique étendu, au carbonate de sodium et séché sur mélange $CO^3Na^2 + SO^4Na^2$ anhydres. Dès cette phase du traitement il a été facile de voir qu'une partie du produit de réaction n'était que très peu soluble. En fait, on a isolé très facilement deux sortes de cristaux, les uns fondant à 102°, les autres à 35°, les premiers formant de beaucoup la masse la plus importante. Réaction sensiblement quantitative.

Il se produisait donc une isomérisation notable de la quinite.

Nous avons pensé qu'on devait l'empêcher, ou du moins la diminuer, en évitant toute élévation de température.

Pour cela, l'emploi d'un solvant était tout indiqué. Après plusieurs essais, nous nous sommes arrêtés au chloroforme, qui n'est pas

(1) Il est bien entendu que nous continuons à utiliser ici la terminologie adoptée par Ad. Baeyer. Nous exposerons plus tard les faits nouveaux qui militent pour ou contre la nomenclature ainsi établie.

(2) Voir L. Palfray et B. Rothstein, *Bull. Soc. chim.*, 1928, t. **43** (4), p. 1122.

un très bon solvant de la quinite, mais qui offre le très grand avantage de dissoudre parfaitement le chlorure de pyridinium formé. De cette façon, en laissant tomber goutte à goutte le chlorure d'acétyle et refroidissant constamment, en agitant, sous le robinet, la réaction est rapide, facile et complète, et quand elle est terminée, la solution est parfaitement limpide. La solution chloroformique est traitée à la manière ordinaire, c'est-à-dire lavée à l'eau, puis à l'acide chlorhydrique étendu et séchée sur Cl^2Ca ou $SO^4Na^2 + CO^3Na^2$. On chasse le chloroforme au B.-M. Le résidu se prend en masse. On le fait recristalliser dans l'alcool à 95°. Mais le produit obtenu est encore un mélange où le diacétate trans prédomine de beaucoup. Donc, dans ces conditions, l'isomérisation se fait encore très facilement.

Un autre essai a été fait de la même manière, mais en refroidissant par un mélange de glace et sel. A aucun moment, la température du mélange réactionnel n'a dépassé —5°. On a recueilli d'abord des cristaux fondant à 95-96°, puis, plus tard, la liqueur-mère a abandonné des cristaux beaucoup plus solubles, fondant à 35°. Il y a eu isomérisation partielle, 50 0/0 environ.

Amenés ainsi à soupçonner une influence isomérisante de la part de l'ion halogène présent, nous avons fait un essai d'acétylation par l'anhydride acétique. Sans doute c'est avec l'anhydride acétique que Baeyer a obtenu le mélange des acétates cis et trans, mais d'abord nous ne savons pas quelle était la constitution de la quinite brute, produit de réduction de la cyclohexanedione-1.4. En outre il opérait à l'ébullition.

En présence de pyridine et en milieu chloroformique, on peut opérer à froid. Dans ces conditions la réaction est assez lente. Même après plusieurs heures il y a encore de la quinite en suspension. Néanmoins après 36 heures de contact, à la température ordinaire, la solution est devenue absolument limpide. On lave et sèche, puis abandonne à l'évaporation spontanée. Les cristaux séparés d'abord fondent à 102°. Ceux qui se forment dans le liquide résiduel fondent à 100°,5. Donc l'isomérisation est à peu près totale.

On était amené à penser que l'isomérisation était due à l'influence de l'acide acétique, bien que celui-ci dût être fixé par la pyridine, au fur et à mesure de sa formation.

L'acide acétique libre est-il capable de déterminer l'isomérisation de la quinite cis?

Nous avons fait un essai dans ce sens. Mais comme la réaction ne se manifeste pas à froid, il a fallu faire intervenir la chaleur.

A cet effet, on chauffe en tube scellé, un mélange de quinite cis et d'acide acétique cristallisable. La température est maintenue à 150° pendant 2 heures. La dissolution est alors complète. Par refroidissement on n'observe aucune tendance à la solidification. L'acide acétique est neutralisé par CO^3Na^2 et la solution épuisée au chloroforme, après traitement ordinaire on abandonne à l'évaporation spontanée. Des cristaux se séparent, fondant à 95°. Par mélange avec de la quinite cis, la fusion s'abaisse à 82°. Au contraire avec le diacétate trans on trouve F. 101°,5. C'est donc du diacétate

trans qui s'est formé dans ces conditions. La partie huileuse abandonne à son tour des cristaux fondant à 35°. Ici encore il s'est fait une isomérisation partielle.

Cela étant, il était à prévoir qu'en partant de la *quinite trans*, l'isomérisation serait beaucoup plus faible, sinon nulle. En opérant comme pour l'isomère cis, c'est-à-dire en présence de pyridine et en solution $CHCl^3$, on a obtenu des résultats qui ont confirmé ces prévisions. On a fait deux essais, l'un avec le chlorure d'acétyle, l'autre avec l'anhydride. On a refroidi sous le robinet à eau, puis lavé et séché comme d'usage et enfin chassé la majeure partie du solvant par le vide et à froid. Les cristaux jaunâtres qui se séparent alors fondent, avant toute purification, à 93-95°. Un simple lavage à l'éther les décolore et le point de fusion s'élève déjà à 98°. Par recristallisation dans l'alcool à 95°, on obtient enfin F. 101-102°, ce qui prouve que soit avec le chlorure d'acétyle, soit avec l'anhydride il n'y a pas d'isomérisation sensible.

Ainsi, des deux formes isomères, l'une, celle qui a le point de fusion le plus bas, est *labile*, l'autre est *stable* dans les conditions ci-dessous relatées.

En mettant en réaction une seule molécule (4 gr.) de chlorure d'acétyle pour une molécule (5gr,8) de *quinite cis* on pouvait espérer former le monoacétate. On a opéré comme ci-dessus, c'est-à-dire en présence de pyridine, au sein de $CHCl^3$ et en refroidissant constamment sous le robinet. L'introduction de $CH^3.COCl$ étant terminée, il a été facile de voir, par les flocons de quinite restés en suspension, que la réaction n'avait pas été complète. Après traitement ordinaire, le produit resta fluide au lieu de cristalliser comme dans les essais précédents. Après 24 heures, des cristaux apparurent qui s'accrurent lentement au sein d'une masse pâteuse. Essorés sur plaque poreuse, lavés avec une goutte d'éther, ils fondent à 93° et donnent avec le diacétate trans un mélange qui fond à 96°. Par simple cristallisation dans l'alcool, F. 100-102°. Il s'est donc formé, non pas le monoacétate, mais le *diacétate*. En outre il y a eu isomérisation à peu près totale en forme *trans*. Un essai analogue fut fait à partir de la quinite *trans*. Ici encore, la réaction fut incomplète. La quinite non attaquée fut isolée par simple filtration : son point de fusion n'avait pas changé. La partie liquide traitée comme d'ordinaire, abandonne par cristallisation spontanée des cristaux fondant finalement à 101-102°. Il s'était formé uniquement du diacétate trans.

Malgré des essais répétés nous n'avons donc jamais obtenu le monoacétate.

Cependant dans tous ces essais, la quinite récupérée ne représente jamais qu'une faible fraction de la moitié qu'on devrait retrouver. Il y a un résidu huileux dont le poids répond à ce qui manque sous forme de quinite. En réunissant ce qui provenait des deux essais précédents (à partir de quinite cis et de quinite trans), on put disposer de 5 gr., quantité suffisante pour une distillation.

Le produit a passé entièrement à 132-133° sous 16 mm. C'est un

liquide incolore, assez visqueux, à odeur un peu éthérée, à saveur chaude et amère. il présente les constantes suivantes :

$$d_4^{16.5} = 1.0990 \qquad n_D^{16} = 1.4650$$

A l'analyse on trouve : H 0/0 = 9.03; C 0/0 = 58.99. Pour le monoacétate on devrait avoir : H 0/0 = 8.86; C 0/0 60.75.

Ne pouvant l'obtenir directement, nous avons essayé de le préparer par une voie détournée. A cet effet nous avons essayé d'une saponification partielle.

On a traité le diacétate trans par une molécule de KOH alcoolique. On a maintenu sur le B.-M. pendant 2 heures. Puis ou a chassé l'alcool et extrait à l'éther. Dans la portion éthérée on a retrouvé uniquement du diacétate trans presque pur, F. 100° (au lieu de 102°). Par concentration de la solution aqueuse ou a isolé un produit solide F. 129°. Par recristallisation dans l'acétone le point de fusion s'élève immédiatement à 139°. Par mélange avec la quinite trans. F. 139°, il n'y a pas de dépression.

Donc aussi bien daus l'éthérification que dans la saponification. nous n'avons pu nous arrêter à mi-chemin, si ce n'est peut-être dans l'essai relaté plus haut qui nous a donné le corps E_{16} = 132-133°. Dès que nous disposerons d'une quautité plus importante, nous espérons arriver à un produit complètement homogène et voir ainsi si l'on obtient enfin le monoacétate cherché.

II. — *Propionates de quinite.*

En partant de la quinite industrielle et du chlorure de propionyle on a obtenu, avec un rendement sensiblement quantitatif, un liquide incolore, passant à 154-155° sous 19 mm. Le lendemain il était partiellement cristallisé. La portion restée liquide avait une densité d_4^{15}=1.0145. Mais au moment de prendre l'indice, cette portion s'est mise à cristalliser à son tour.

Finalement par cristallisation fractionnée dans l'alcool à 95°, on a isolé deux sortes de cristaux, les premiers, plus abondants, dont le point de fusion se fixe à 75°,5-76°, les autres à 39°,5-40° (Maquenne).

Une seconde préparation a été faite à partir de la quinite trans. Cette fois, la cristallisation s'est faite spontanément, dès que le solvant a été chassé. Par recristallisation dans l'alcool on a obtenu F. 75°,5-76°, ce qui montre que c'est bien ce corps qui est le propionate trans, l'autre étant le cis.

Analyse. — ***Propionate cis*** : Subst., 0gr,1580; CO^2, 0gr,3645; H^2O, 0gr,1285. — Trouvé : C 0/0, 62,90 ; H 0/0, 9,03. — Calculé pour $C^{12}H^{20}O^4$: C 0/0, 63.15. H 0/0, 8,77.

Propionate trans. — Subst., 0gr,1627; CO^2, 0gr,3745; H^2O. 0gr,1313. — Trouvé : C 0/0, 62,77; H 0/0, 8,96.

III. — *Isovalérianate de quinite.*

On a essayé d'abord de l'obtenir par double décomposition entre l'isovalérianate d'argent et le dibromo-1.4-cyclohexane-cis (dibromoquinite cis) qui est liquide.

Dans l'alcool, on traite 1/10 de mol. de dibromoquinite par 2/10 de mol. d'isovalérianate d'argent, à froid, et malgré une agitation mécanique énergique et continue, après 3 heures l'action paraît nulle. On chauffe alors à l'ébullition pendant 23 heures. Il y a dépôt d'argent et aussi de BrAg. Finalement on isole un liquide qui, par fractionnement dans le vide, se sépare en deux portions : Δ_3-cyclohexènol et dibromocyclohexane cis.

On a eu alors recours à l'action du chlorure d'isovaléryle sur la quinite, en présence de pyridine et en milieu $CHCl^3$.

Dans ces conditions, la réaction s'est faite normalement et avec un rendement sensiblement quantitatif.

En partant d'une quinite industrielle à environ 50 0/0 de chacun des deux isomères, on devait obtenir les deux isovalérianates, ou du moins l'isovalérianate trans en quantité prédominante. En fait, on a obtenu un liquide qui, même à — 15°, n'a présenté aucune tendance à la cristallisation. Il distille entièrement à 181-184° sous 17 mm.

C'est un liquide incolore, de saveur peu accusée, légèrement brûlante, à odeur faible de valérianate.

Il présente les constantes suivantes :

$$d_5^{22}\ 0{,}9867 \qquad n_D^{21,7} = 1{,}4478 \qquad \text{d'où : } n_D^{22}\ 1{,}4477$$

d'où R_D Tr., 77,00. Calc. pour $C^{16}H^{28}O^2$: $O^2 <$ 77,21

Analyse. — Subst., 0gr,1796; CO^2,0gr,4434; H^2O, 0gr,1630. — Trouvé : C 0/0, 67,33; H^2O, 10,08. — Calculé pour $C^{16}H^{28}O^4$: C 0/0, 67.60; H 0/0, 9,85.

Indice de saponification. — Subst., 1gr,4425; KOH $n/1$, tr. 10,19. Calc. pour : $C^{16}H^{28}O^4$: 10,15; d'où : M, tr. 285; calc. 284.

On a alors fait un essai du même genre à partir de la *quinite trans*. Bien qu'on ait eu soin de refroidir, le résultat a été exactement le même, c'est-à-dire qu'on a obtenu un liquide qu'on n'a pas pu solidifier et qui présentait les mêmes constantes. On ne peut donc pas jusqu'à présent distinguer un isovalérianate cis et un isovalérianate trans.

IV. — *Cinnamates de quinite.*

Une seule préparation a été faite. On est parti de la quinite *cis* et on a refroidi dans un mélange de glace et sel. Elle a fourni d'emblée les deux isomères.

Dès que, après traitement ordinaire, on a eu chassé le solvant, il y a eu prise en masse. Comme dans les cas précédents où les deux isomères sont solides, c'est le trans qui est le moins soluble. Il est

donc facile d'isoler les deux isomères, l'un (cis) qui fond à 122° (Maquenne), l'autre qui fond à 189° (Maquenne). Ce dernier, très peu soluble dans l'alcool, se dissout au contraire facilement dans le benzène bouillant, d'où il cristallise très bien par refroidissement.

Analyse. — Cinnamate cis : Subst., 0gr,1615 ; CO^2, 0gr,4515 ; H^2O, 0gr,0945. — Trouvé : C 0/0, 76,25 ; H 0/0, 6.51. — Calculé pour $C^{24}H^{24}O^4$: C 0/0, 76,59 ; H 0/0, 6,38.

Cinnamate trans : Subst., 0gr,1643 ; CO^2, 0gr,4613 ; H^2O, 0gr,0965. — Trouvé : C 0/0, 76,57 ; H 0/0, 6,52.

Phtalate de quinite.

On a essayé de préparer le phtalate de quinite par diverses voies.

1° L'action directe de l'anhydride phtalique sur la quinite, au sein du chloroforme, avec ou sans pyridine, n'a rien donné.

2° On a alors essayé de préparer d'abord le phtalate acide d'éthyle. En faisant agir l'anhydride phtalique sur l'alcoolate de sodium, en milieu alcoolique on n'a obtenu que des traces de produit. Avec l'alcoolate sec au sein de l'éther on a obtenu avec un bon rendement (92 0/0) un liquide épais présentant les constantes suivantes :

$$d_4^{18} = 1,1960 \qquad n_D^{18} = 1,5176$$

d'où : R_D Tr., 49,04. Calc. pour $C^{10}H^{10}O<O^2 : O^{\cdot}$ [illegible], 47,93

d'où : $E\Sigma_D = + 0,55$

On a essayé de distiller pour avoir un produit absolument pur, mais même sous une pression de 2 mm. il y a décomposition et des cristaux d'anhydride phtalique se déposent dans les parties froides de l'appareil à distiller.

Le produit tel quel a été alors soumis à l'action de $SOCl^2$ dans C^6H^6 à basse température. Au bout de huit jours de contact, on a observé la formation d'aiguilles qui sont de l'anhydride phtalique. L'essai a été abandonné.

3° Enfin on a essayé de faire agir l'anhydride phtalique sur la quinite sans solvant, mais à l'autoclave par chauffage à 200° pendant 8 heures. On a obtenu une masse pâteuse d'où on n'a pu isoler finalement que de l'anhydride phtalique.

En présence de ces échecs successifs, on a renoncé à la préparation du phtalate (3).

(3) Pendant que ce mémoire était à l'impression, nous avons eu connaissance d'un mémoire de G. Komppa (*D. ch. G.*, t. **62**, p. 1571) qui montre que notre observation n'est pas isolée.

Essayant de faire le phtalate acide de santénol, il constate qu'il se produit surtout une déshydratation de l'alcool. Il se fait bien un peu de phtalate acide de santényle, mais en si petite quantité qu'il est impossible de le purifier. L'auteur recommande dans ce cas l'emploi de l'anhydride diphénique.

V. — *Benzoates de quinite.*

On est parti de la *quinite cis* et on a opéré d'abord sans précautions spéciales, c'est-à-dire sans refroidir et sans utiliser de solvant. Après traitement à l'eau et à l'acide chlorhydrique on a essayé d'épuiser à l'éther. Mais il est resté dans la portion aqueuse un résidu important qu'on a dissous alors dans le chloroforme. La solution éthérée abandonne des cristaux fondant à 115°. La solution chloroformique, additionnée d'éther, se trouble aussitôt et donne des cristaux fondant à 145°. Par recristallisation, soit dans l'alcool, soit dans l'acide acétique, le point de fusion se fixe pour les premiers à 116-117°, pour les seconds à 150° (bloc Maquenne). La seconde portion est de beaucoup la plus importante.

Un second essai a été fait à partir de la même *quinite cis*, mais en solution $CHCl^3$ et en refroidissant constamment sous le robinet. Après 12 heures de contact à la température du laboratoire, et traitement à l'eau, à l'acide étendu et à l'eau, on a voulu éviter de chauffer pour chasser le solvant. On a donc laissé le solvant s'évaporer spontanément. La cristallisation a été très lente, mais les cristaux fondent à 116° et par recristallisation dans l'alcool F se fixe à 116-117°. Il n'y a pas eu de cristaux fondant à 151°. Au contraire de ce qui s'était fait dans le premier essai, il n'y a pas eu, à froid, isomérisation sous l'influence du chlorure de benzoyle. On a obtenu à peu près uniquement le *benzoate de quinite cis*, F. 116-117°.

Enfin, en opérant de la même façon à partir de la *quinite trans*, on a obtenu uniquement du *benzoate trans*, F. 151°. Il n'y a pas eu non plus d'isomérisation.

Analyse — I. Liebig. *Benzoate cis* : Subst., 0gr,1610; CO^2, 0gr,4351 ; H^2O, 0gr,0936. — Trouvé : C 0/0, 73,10; H 0/0, 6,45. — Calculé pour $C^{20}H^{20}O^4$: C 0/0, 74,07; H 0/0, 6,17.

Benzoate trans : Subst., 0gr,1576; CO^2, 0gr,4282; H^2O, 0gr,0908. — Trouvé : C 0/0, 74,10; H 0/0, 6,40.

II. — *Indice de saponification* : *Benzoate cis.* — Subst., 1gr,6779; KOH alcoolique, *n*/1, trouvé : 10cc,43, calculé pour $C^{20}H^{20}O^4$: 10cc,45, d'où M, trouvé : 326, calc 324.

Benzoate trans. — Subst., 1gr,6577, KOH *n*/1, trouvé 10cc,28. — Calculé · 10cc,24. D'où M, trouvé : 322.7.

Monobenzoate de quinite. — On a essayé d'obtenir le monobenzoate soit par éthérification incomplète, soit par saponification partielle.

Par *éthérification* : on traite la molécule de quinite par une seule molécule de chlorure de benzoyle, avec ou sans pyridine. On a d'abord séparé des cristaux de *dibenzoate*, puis il est resté un liquide visqueux distillant à 171° sous 1 mm., ce qui correspond à ce que l'on doit attendre pour le monobenzoate. Mais, à la longue, ce liquide a encore abandonné des cristaux de dibenzoate. Dans ces conditions la production de monobenzoate est si peu avantageuse que l'essai n'a pas été poursuivi.

Par *saponification* : on a cherché à faire varier les conditions de température. Tout d'abord, on a mélangé une molécule de dibenzoate trans avec une molécule de potasse $n/1$ et ajouté de l'alcool jusqu'à dissolution complète. Après 4 heures d'agitation mécanique à la température ordinaire, on a titré la potasse restée libre. La saponification étant très incomplète, on a alors chauffé le mélange sur B.-M. à 50-55°, pendant 4 heures. Par traitement ordinaire on a alors récupéré sensiblement la moitié du dibenzoate, et de la solution aqueuse on a précipité l'acide benzoïque F. 120°. Cependant à côté du dibenzoate on a pu isoler un autre composé solide, fondant, après plusieurs cristallisations, à 58°. Il se peut que ce soit le monobenzoate trans. Nous tâcherons de le vérifier sur une quantité un peu plus importante.

En résumé on voit :

1° Que, lors de l'éthérification, l'isomérisation de la forme *labile* en la forme *stable* est favorisée à des degrés divers, par certains facteurs : durée de contact, température, halogènes, restes acides (remarquer toutefois l'inertie relative du reste d'acide benzoïque).

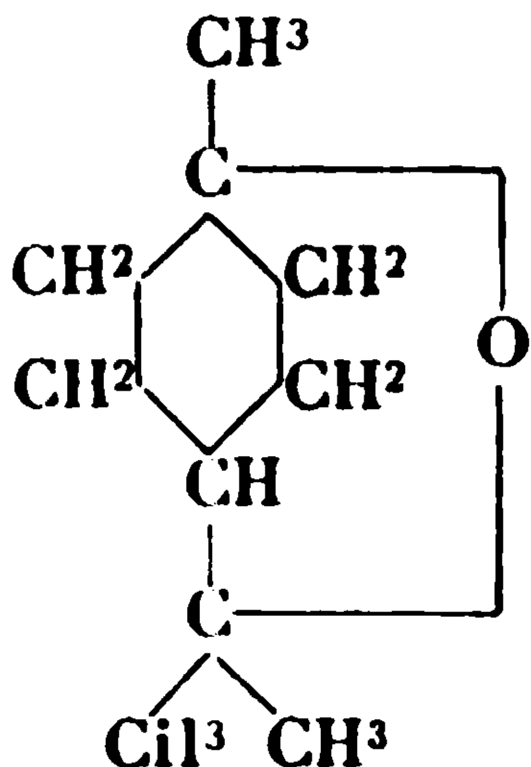
2° Qu'il est très difficile de n'agir que sur une des fonctions alcool de la quinite, qu'il s'agisse du reste de l'isomère cis ou de l'isomère trans. Nous montrerons prochainement qu'à ce point de vue, les hydracides, au contraire, permettent beaucoup plus facilement d'obtenir le monodérivé, même quand celui-ci ne peut être isolé à l'état pur. On verra aussi que le cyclohexanediol-1.3 (résorcite) se comporte à ce propos d'une façon assez inattendue et donne beaucoup plus aisément certains monoéthers.

(Laboratoire de Chimie Organique
de l'Institut Catholique de Paris.)

N° 111. — Quelques notes sur un isomère du cinéol (cinéol 1-4); par M. G. AUSTERWEIL.

(23.7.1929.)

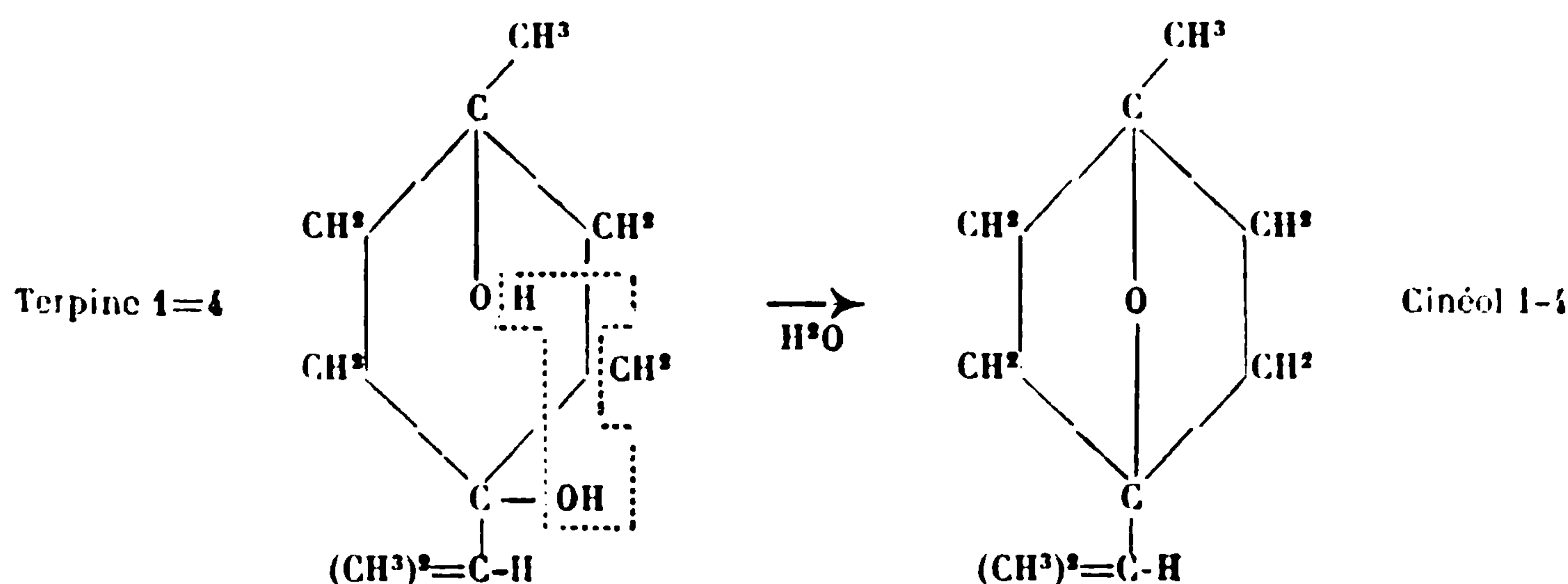
La présence de l'eucalyptol ou cinéol 1-8, qui est le principal constituant des essences d'eucalyptus :



Eucalyptol (cinéol 1-8)

a été signalée pour la première fois en dehors de cette source par Bouchardat et Voiry, qui l'ont trouvé dans les fractions de tête de la rectification du terpinéol (1).

Récemment, M. A. Robert (2) a repris la recherche de ce corps dans ces têtes de rectification, et croit l'y avoir trouvé aussi. En même temps, les chimistes de la Société Schimmel, de Leipzig, signalent dans le *Bulletin scientifique* de cette maison (3) qu'un de leurs concurrents a mis sur le marché un produit dénommé « eucalyptol véritable australien », lequel, après étude approfondie, s'est trouvé être constitué par des « têtes de terpinéol ». L'auteur de la note présente a lui-même essayé de retrouver ce cinéol dans les têtes de rectification d'un terpinéol industriel fabriqué dans les Landes, mais sans résultat; par contre, vu la présence d'un dérivé terpénique contenant de l'oxygène, s'étant révélé dans la fraction d'hydrocarbures terpéniques des têtes de rectification du terpinéol industriel landais, produit à teneur d'oxygène qui n'était ni alcool, ni aldéhyde, ni cétone, ni acide, ni lactone, ni éther, la question se posait, si ce corps, qui n'avait de commun avec l'eucalyptol que son odeur, nuancée d'un relent camphré, n'était pas un isomère de l'eucalyptol. En effet, Wallach (4) avait indiqué qu'à partir de la terpine 1-4 on obtenait, en la traitant avec de l'acide oxalique, un isomère de cinéol ordinaire, le cinéol 1-4 :



qui ne se solidifie pas ; *Simonsen* et ses collaborateurs, *Rao* et *Schintre*, ont de leur côté isolé ce cinéol 1-4 à partir de l'essence de cubèbe, et indiqué que ce corps ne donnait aucun des dérivés d'addition cristallisés si caractéristiques pour l'eucalyptol (5). Comme ceci était aussi le cas pour la fraction à odeur d'eucalyptol dont nous avons parlé plus haut, nous avons essayé de vérifier la supposition que ce « cinéol » des têtes de terpinéol était du cinéol 1-4, au moins en grande partie ; les travaux esquissés

(1) *C. R.*, t. **104**, p. 996; t. **104**, p. 693; t. **106**, p. 663 et 1359.
(2) *Bull. Inst. du Pin*, Bordeaux, 1927, p. 156 et 177.
(3) SCHIMMELS, *D. ch. G.*, 1927, p. 48; 1929, p.
(4) WALLACH, *Ann.*, t. **356**, p. 205; t. **392**, p. 62.
(5) SIMONSEN, RAO et SHINTRE, *J. S. C. I.*, 1928, *Trans.* p. 92.

ci-dessous ont permis de confirmer pleinement cette supposition (6).

Nous avons vu que le cinéol 1-4 se forme, d'après Wallach, à partir de la terpine 1-4 (terpinène-terpine) par déshydratation à l'aide d'acides, notamment l'acide oxalique.

Comme le terpinéol industriel (mélange des 3 terpinéols) se forme également à partir d'une terpine, la terpine ordinaire, (terpine 1-8) également par déshydratation avec des acides, il faudrait que, puisque le cinéol 1-4 semble se trouver à côté du terpinéol lorsque l'on traite de la terpine industrielle par des acides, la terpine 1-4 se trouve dans la terpine ordinaire déjà toute formée, ou bien qu'elle se forme intermédiairement à partir d'un des produits de la réaction d'acides sur la terpine ordinaire 1-8.

Voyons d'abord de plus près la première hypothèse, c.-à-d. que dans la terpine industrielle ordinaire (terpine 1-8), il y a de la terpine 1-4 comme impureté. Lors de la fabrication du terpinéol industriel, on a l'habitude de procéder dans les Landes de deux manières différentes: soit en traitant la terpine brute, produit direct de l'hydratation du pinène ou du nopinène, après essorage, avec des acides dilués, soit en traitant ainsi le même produit après recristallisation. Dans ce deuxième cas, la terpine employée étant pure, la terpine 1-4, s'il y en avait, se trouve éliminée par les eaux-mères, puisqu'elle est beaucoup plus soluble dans l'eau froide que la terpine 1-8. Donc, si le cinéol 1-4 ne se forme qu'à partir de la terpine 1-4 présente comme impureté dans la terpine brute, on ne devrait plus trouver de cinéol 1-4 dans les têtes de rectification du terpinéol fabriqué avec de la terpine ordinaire recristallisée, qui est de la terpine 1-8 pure. Or, on en trouve.

En ce qui concerne la terpine brute, il a été aisé d'isoler de la terpine 1-4 dans les eaux-mères de sa recristallisation alcoolique; les deux terpines 1-4 et 1-8, forment un eutectique donnant des cristaux fondant aux environs de 60° C, duquel on peut séparer la terpine 1-4 grâce à sa plus grande solubilité dans l'eau. Puisqu'on a pu démontrer ainsi qu'il y avait de la terpine 1-4 dans la terpine brute, il était naturel que ce produit, soumis au traitement de déshydratation par des acides, fournisse beaucoup plus de cinéol 1-4 se trouvant dans les têtes de rectification du terpinéol fait à partir de ce produit, que lorsque l'on part, dans les mêmes conditions, de la terpine 1-8, cristallisée.

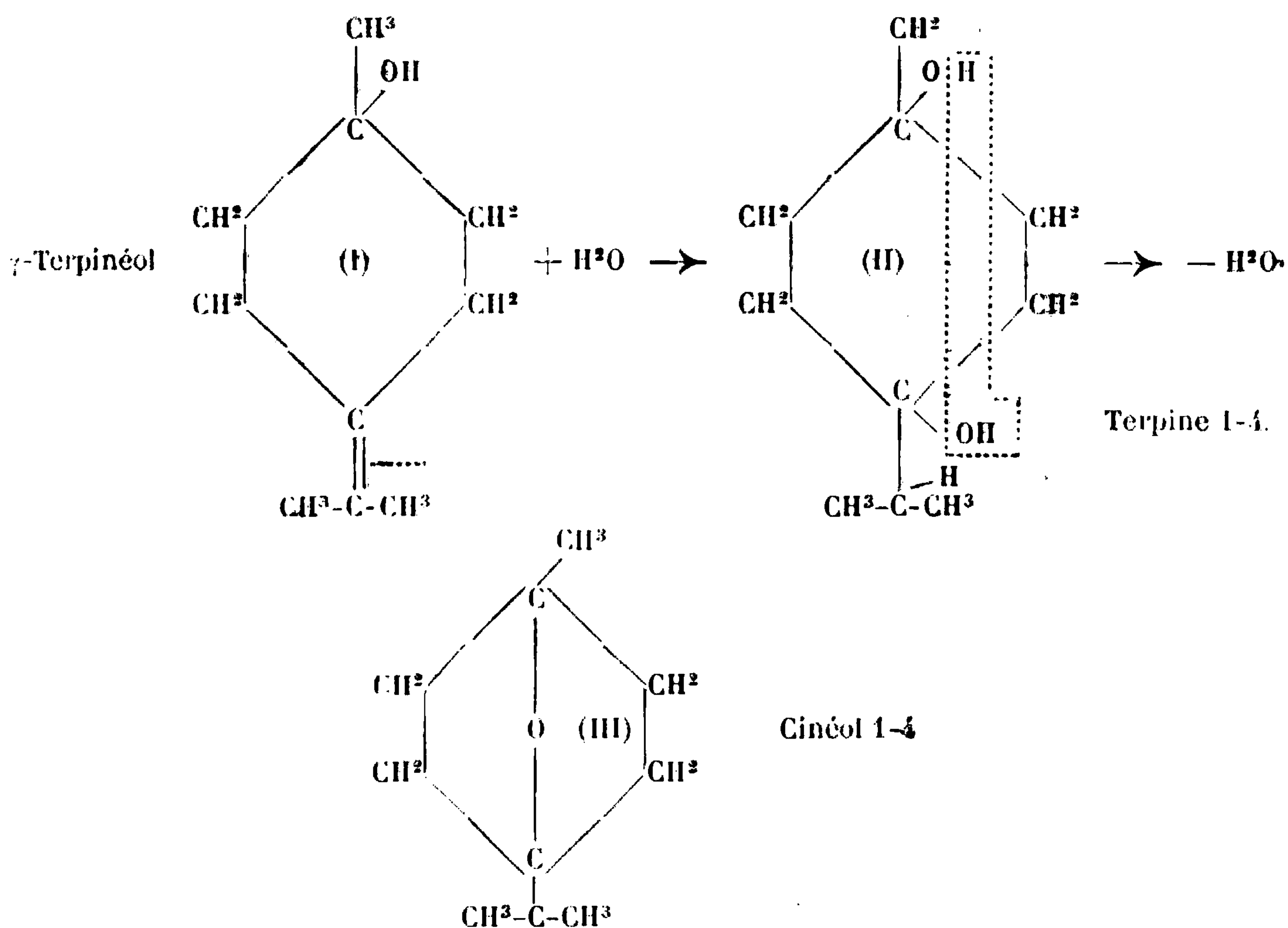
Mais il y a formation de cinéol 1-4 et à partir de la terpine 1-8 pure cristallisée, et à partir de la terpine 1-4.

Le mode de formation du cinéol 1-4 dans les deux cas peut être représenté de la façon suivante :

1° A partir de la terpine 1-8, ordinaire, nous pouvons admettre la formation du cinéol 1-4 ainsi: Par traitement avec des acides dilués, la terpine 1-8 se déshydrate et donne un mélange des 3 ter-

(6) La présence du cinéol ordinaire, cinéol 1-8, reste possible dans cette fraction, mais il n'a pas été recherché au cours du présent travail. Sa densité plus grande et son point d'ébullition plus élevé permettront le cas échéant son isolement.

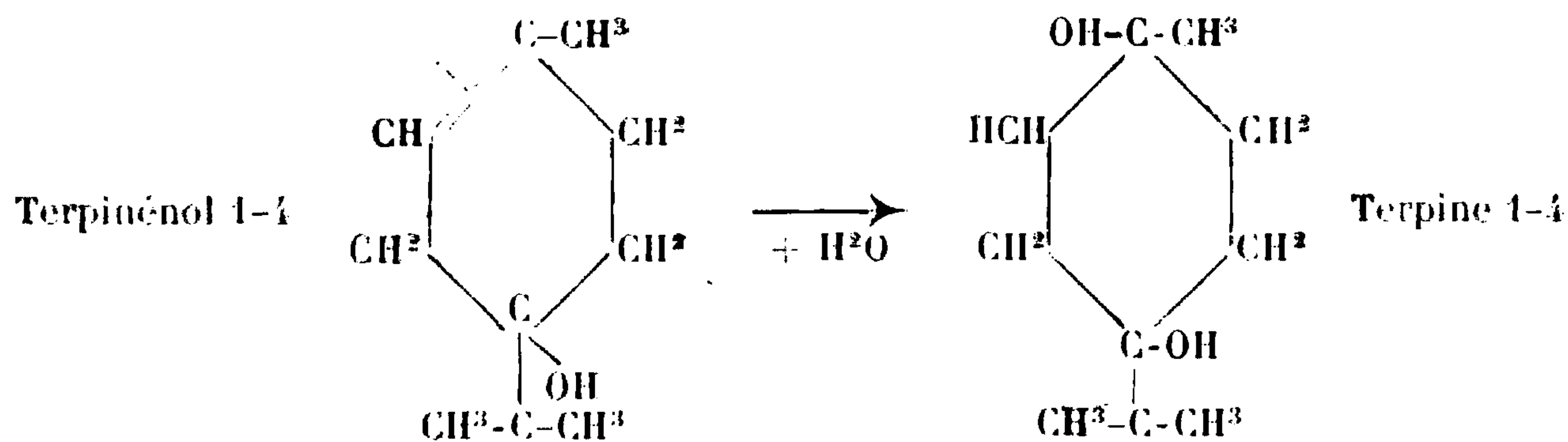
pinéols. Parmi ces 3 terpinéols, c'est le γ-terpinéol, le terpinéol solide, P. F. 69° qui seul peut s'hydrater pour donner la terpine 1-4 selon la formule suivante :



Ensuite, le γ-terpinéol, hydraté en terpine 1-4, donnera du cinéol 1-4 par simple déshydratation, d'après Wallach.

2° A partir de la terpine 1-4, la forme du cinéol se fait d'après la formule II-III.

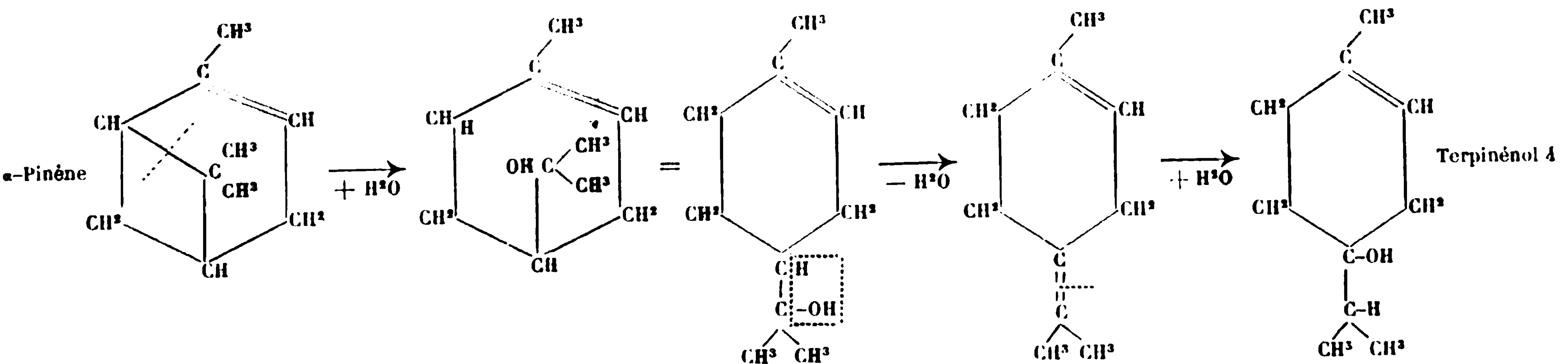
Cette terpiue 1-4, qui se trouve comme impureté dans la terpine brute, doit probablement son existence au terpinénol-4 isomère du terpinéol, qui se forme toujours comme sous-produit lors de la transformation des pinènes en terpine ; cet alcool terpénique se trouve, en effet, toujours en grandes quantités dans les huiles d'essorage de la terpine brute lors de la première phase de sa fabrication. Or nous savons, d'après Wallach, que le terpinénol-4 donne de la terpine 1-4 par hydratation ménagée avec de l'acide sulfurique dilué (7) selon la formule :



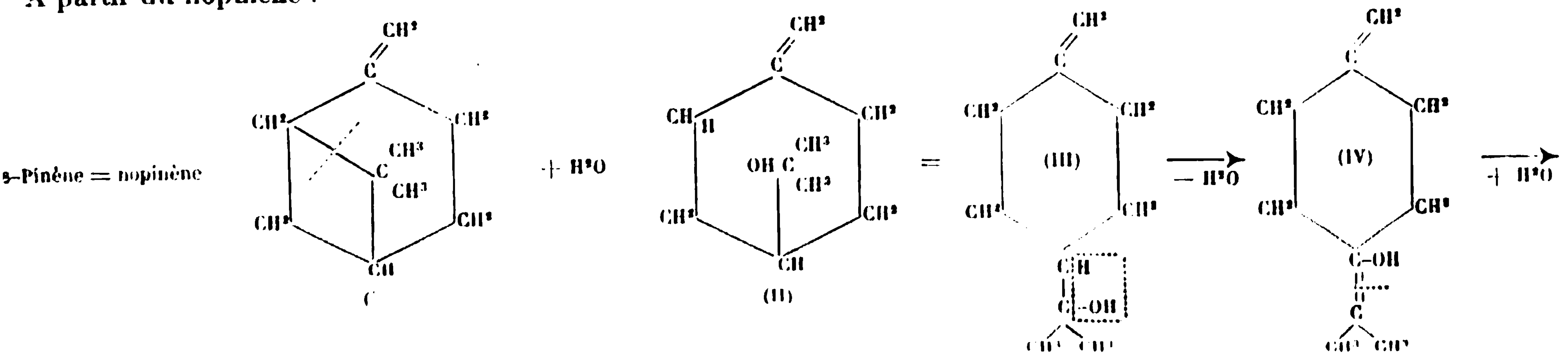
Ce terpinénol-4 se forme de la façon suivante à partir du pinène et du nopinène lors de leur hydratation par l'acide sulfurique (fabrication de la terpine) :

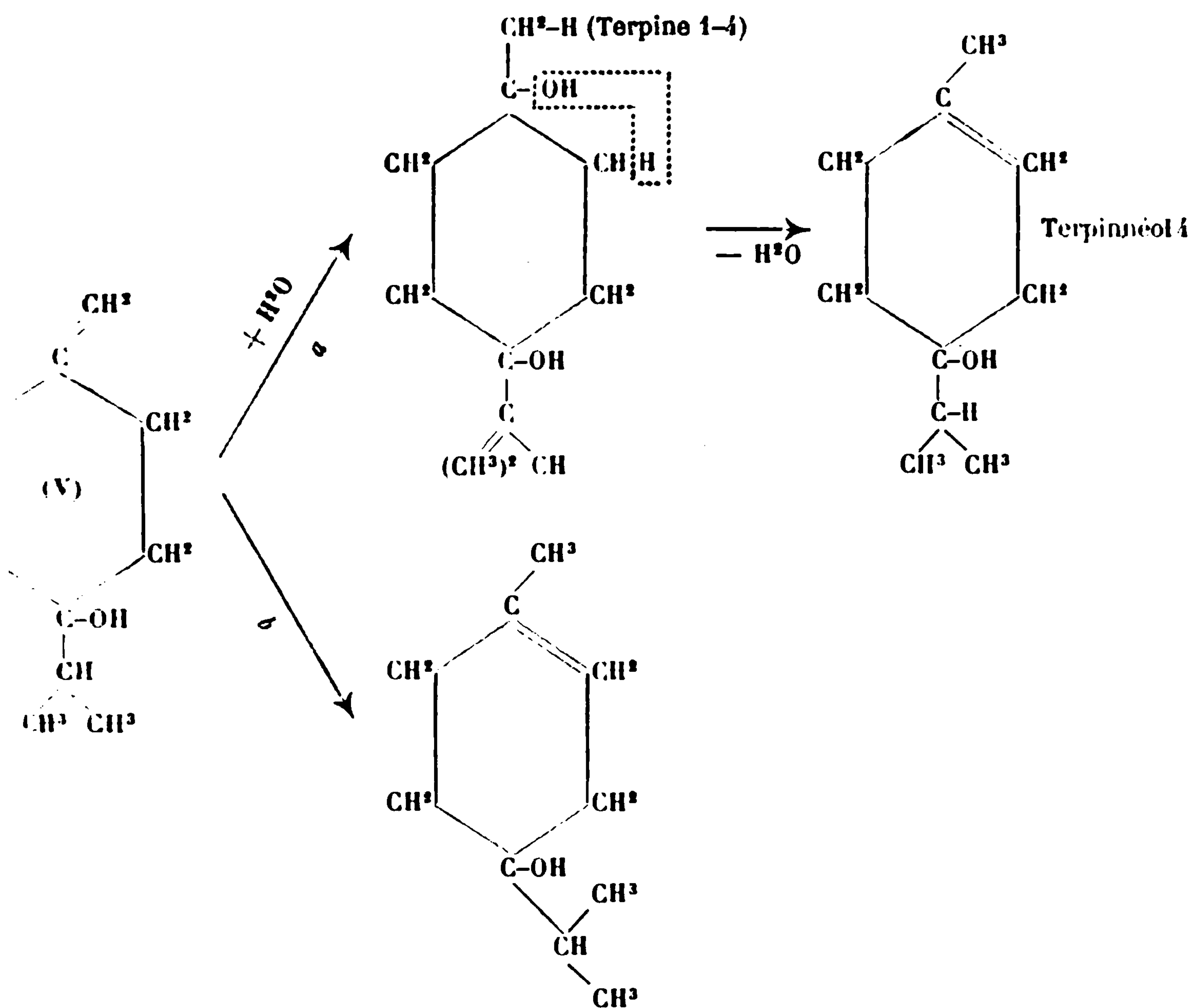
(7) WALLACH, *D. ch. G.*, t. 40, p. 578 et 599.

A partir du pinène :



A partir du nopinène :





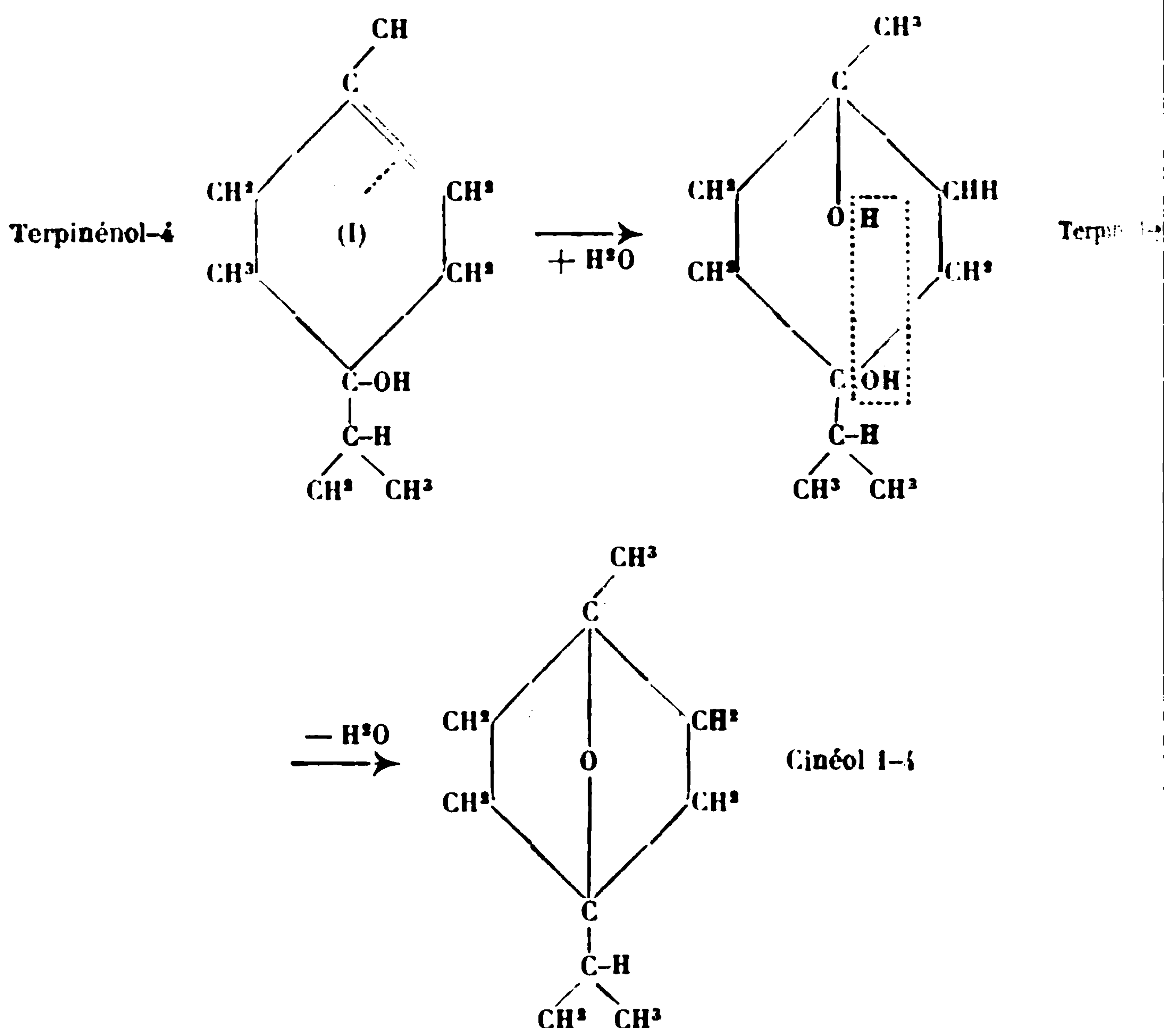
L'alcool terpénique de la phase V, un terpinénol, semble accompagner le terpinénol-4 dans les huiles terpéniques de l'essorage de la terpine ; mais il se transforme très facilement, en milieu acide, par la migration de la double liaison semicyclique dans le noyau (analogie de la transformation du terpinolène en α-terpinène) et donne le terpinénol-4. (Ce passage peut se faire aussi par la terpine 1-4 que l'on retrouve également dans le courant de la réaction) (marche *a* de la réaction).

Le terpinénol-4 a été isolé à plusieurs reprises à partir de ces huiles qui forment les sous-produits de la fabrication de la terpine ; l'auteur l'a récemment encore obtenu à partir de la fraction alcoolique de ces huiles par la méthode à l'anhydride borique (8).

Ce terpinénol-4 donne donc, d'après *Simonsen*, *Rao* et *Shintre* (9) du cinéol 1-4 d'après la formule suivante (voir p. 868).

Le cinéol 1-4 et le terpinénol-4 se trouvent, l'un à côté de l'autre dans l'essence de cubèbe, indiquant ainsi les relations très proches qui existent entre eux.

(8) Comp. Zeitschel et Schmidt, *D. ch. G.*, 1927, t. 60, p. 1372.
(9) Simonsen et collab., l. c.



Partie expérimentale.

La séparation da cinéol 1-4 à partir des têtes de rectification du terpinéol industriel se fait de la façon suivante : On rectifie soigneusement ces têtes et l'on recueille à part la fraction d'hydrocarbures terpéniques passant de 170°C à 179°C ; elle contient le cinéol 1-4 qui bout à 173°. On rectifie cette fraction dans le vide, pour ne garder que les fractions bouillant entre 98° C et 95° C à 10-11 mm. Cette fraction ainsi obtenue ne contient plus que très peu d'hydrocarbures terpéniques à côté du cinéol 1-4 et un peu d'alcools terpéniques ; mais il faut se servir de colonnes très efficaces (colonne Vigreux de 60 cm., ou colonnes Dupont à plateaux d'un mètre). Pour séparer les alcools terpéniques, on se sert de la méthode aux éthers boriques susmentionnée. On ajoute 10 0/0 à 15 0/0 du poids du liquide en anhydride borique fraîchement préparé et finement pulvérisé, et l'on chauffe 1-2 h. au bain-marie, puis pendant quelques minutes à 135°C-140°C, pour former les éthers boriques non volatils des alcools terpéniques présents. Après cette éthérification, on enlève par distillation dans le vide les corps n'ayant pas réagi, et on rectifie dans le vide le distillat (après cuisson avec de l'acide formique à 85 0/0, neutralisation et entraînement à la vapeur pour séparer les derniers vestiges d'alcools). Le produit est exempt maintenant même de traces d'alcools terpéniques. On recueille les fractions de 0,895 à 0,905 de

lensité, qui contiennent le cinéol 1-4 recherché et peut être des races de cinéol 1-8 ? Ces fractions, réunies, forment environ 12 0/0 . 15 0/0, des têtes de rectification du terpinéol; une extraction par une solution de résorcine à 50 0/0 donne un produit de distillat ι P. Eb. constant, de 173-174°C, d'une densité de 0,8997/20; n_D : ,4501.

C'est un liquide incolore, ou jaune paille d'une odeur d'eucalyptus fortement prononcée, nuancée d'une odeur légèrement camphrée, optiquement inactif; il ne donne aucune réaction de l'eucalyptol (cinéol 1-8) dont il diffère aussi par sa densité inférieure et son P. Eb. moindre de 2°C. Il ne se congèle pas jusqu'à — 6°C et ne donne pas de produits d'addition cristallisés, ni avec la résorcine, ni avec l'acide phosphorique, ni avec le tétraiodopyrrol, ni avec l'acide chlorhydrique. Il se dissout dans une solution aqueuse à 50 0/0 de résorcine, mais moins que le cinéol-1.8. Par contre, traité par de l'acide bromhydrique, il donne comme le produit décrit par Wallach, un bromhydrate de terpinène, P. F. 58°C, et avec de l'acide chlorhydrique en solution d'acide acétique glacial, un chlorhydrate de terpinène, P. F. 51° (Simonsen et ses collaborateurs indiquent 52°C). Ces halogène-hydrates sont très stables contre la potasse aqueuse, ce qui permet encore leur identification comme dérivés du terpinène. Par oxydation avec du permanganate de potasse aqueux on obtient, bien plus difficilement qu'à partir du cinéol 1-8, et seulement par ébullition très prolongée au bain-marie, un acide bibasique, d'un point de F. de 156°C ; cet acide est assez soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'eau froide.

Ce cinéol 1-4, assez facilement accessible (il s'agit simplement de rectifier soigneusement les têtes de rectification du terpinéol industriel pour avoir un produit riche en cinéol-1.4) possède, outre une odeur agréable, peu différente de son isomère connu, des qualités microbicides puissantes, actuellement à l'étude; il est aussi très efficace contre les insectes, moustiques, aoutas, mouches et semble pouvoir être utilement employé comme insecticide.

N° 112. — Sur l'altération des pyrasolines au contact de l'oxygène libre;

par MM. R. LOCQUIN et R. HEILMANN (1).

(6.7.1929.)

Curtius et ses élèves (2) ont, il y a longtemps déjà, attiré l'attention sur ce fait que, sous l'influence de l'air ou des agents oxydants, les pyrazolines jaunissent en dégageant de l'azote. Ils ont également signalé (3) que, par altération spontanée au contact de

(1) Cf. R. Locquin et R. Heilmann, *C. R*, 1925, t. 181, p. 120.
(2) Curtius et Wirsing, *J. f. prakt. Ch.*, 1894, t. 158, p. 546.
(3) Curtius et Zinkeisen, *J. f. prakt. Ch.*, 1898, t. 168, p. 321. Peu de temps auparavant, Büchner (*Ann Chem.*, 1893), t. 273, p. 210) avait déjà

l'air, la méthyl-5-diéthyl-3.5-pyrazoline :

```
C²H⁵\
     >C—CH²—C—C²H⁵
CH³/  |5  4   3‖
      |1      2‖
      NH———N
```

fournit une cétone non saturée en $C^8H^{14}O$ et que lorsqu'on distille dans le vide la pyrazoline dérivant de l'oxyde de mésityle les vapeurs surchauffées dans le ballon distillatoire s'enflamment quand on laisse rentrer l'air.

Depuis ces premiers travaux, tous les expérimentateurs ont remarqué l'extrême altérabilité des pyrazolines. Il y a quelques années, M. Maire (4) émit l'opinion, sans approfondir davantage, que les corps poreux comme l'oxyde de cuivre semblent jouer vis-à-vis de ces bases un rôle catalytique provoquant leur décomposition en « azote et carbure non saturé » ce qui naturellement entraînait un déficit d'azote dans les résultats analytiques.

Pour contrôler la façon de voir de M. Maire, nous avons effectué les expériences suivantes :

Nous avons introduit avec quelques grains de pierre ponce pulvérisée, de brique pilée ou de terre d'infusoires, l'une quelconque des pyrazolines que nous avions à notre disposition (Cf. mémoire antérieur) et nous avons constaté qu'effectivement il se produit un dégagement gazeux lequel, très abondant et très rapide au début, diminue progressivement pour s'arrêter complètement au bout d'un certain temps.

Nous avons, en outre, vérifié que le gaz dégagé possède tous les caractères classiques de l'azote et qu'il est *exclusivement constitué par de l'azote pur*.

En effet, soumis dans un eudiomètre à l'action des étincelles électriques, soit tel quel, soit en présence d'oxygène, soit en présence d'hydrogène, il ne subit aucune variation de volume, fait qui exclut la présence d'oxygène ou de protoxyde d'azote.

Par contre, et nous en donnerons l'explication plus loin, la quantité d'azote qui se dégage d'un même poids d'uue pyrazoline donnée est extrêmement variable. Tantôt, en effet, il se dégage à peine 0,5 0/0 de la masse totale d'azote existant dans la pyrazoline en jeu, tantôt il s'en produit jusqu'à 5 0/0.

L'action de la lumière ultra-violette au travers de récipients en quartz, pas plus que celle de la chaleur, ne modifient le résultat

montré que, par simple distillation, le pyrazoline-tricarbonate de méthyle se décompose en azote et trlméthylène-tricarbonate de méthyle :

$$C^3H^3N^2(CO^2CH^3)^3 \longrightarrow N^2 + C^3H^3(CO^2CH^3)^3$$

(4) MAIRE, *Bull. Soc. chim.*, 1908, t. 3, p. 278.

final : elles permettent seulement d'atteindre plus rapidement le moment où cesse le dégagement gazeux.

Enfin, la proportion du corps poreux introduit et la température de ce dernier ne jouent elles-mêmes aucun rôle à tel point qu'on peut distiller une pyrazoline dans le vide (avec une rentrée d'azote) et faire passer directement ses vapeurs dans un tube de verre long de $0^m,55$, rempli de pierre ponce saupoudrée de terre d'infusoires et chauffé électriquement de 130 à 150° sans que le produit recueilli à l'extrémité de cette colonne ne soit plus altéré que si on l'avait condensé directement à la sortie du ballon distillatoire.

Bref, quand elles sont privées d'air, les pyrazolines restent qualitativement et quantitativement inaltérées et toutes celles que nous avons soumises à des essais de ce genre se sont comportées d'une façon analogue aussi bien en présence qu'en l'absence de corps poreux. Ces derniers constituent donc uniquement — ainsi que la chaleur et les rayons ultra-violets — les catalyseurs positifs d'une décomposition dont il reste à déterminer la véritable cause.

Or, rapprochons nos observations de celles de Wirsing (*loc. cit.*). Puisque les pyrazolines s'altèrent, avec dégagement d'azote, au contact de l'air ou des agents oxydants, ce dégagement ne serait-il pas attribuable à une fixation préalable d'oxygène? C'est ce que nous nous sommes proposés de mettre en évidence.

Nous avons tout d'abord remarqué que la fixation d'oxygène est tellement énergique qu'un courant de ce gaz sec, arrivant bulle à bulle dans 1 cc. d'une pyrazoline froide, provoque un échauffement atteignant 130°C. dans certains cas. En même temps, la masse jaunit et il se produit de l'eau et un dégagement d'azote.

Sous la simple action de l'air d'ailleurs, l'oxydation est très vive à tel point que, si l'on humecte de quelques gouttes de pyrazoline un morceau d'ouate, de papier-filtre ou d'une étoffe spongieuse et qu'on abandonne le tout à l'air ambiant, on ne tarde pas à voir se produire un brusque dégagement de fumées épaisses,

Etant donnée l'énergie avec laquelle a lieu l'oxydation sous l'influence de l'oxygène pur, il était évidemment indiqué de modérer la réaction et, pour cela, nous avons fait agir bulle à bulle pendant vingt-quatre heures au moins un courant d'oxygène pur et sec sur une pyrazoline introduite dans un petit barboteur à trois boules (du type dit « Liebig » pour analyses organiques) refroidi au moyen d'un mélange de glace et de sel.

Nous avons pu faire alors les intéressantes remarques que voici :

Tant qu'on maintient la température très basse, aucun dégagement gazeux ne se produit, et cependant il se fixe une notable quantité d'oxygène ainsi qu'on peut s'en rendre compte en effectuant très rapidement quelques pesées vérificatives.

Mais si, après avoir fait passer le courant d'oxygène à froid comme il vient d'être dit, on interrompt l'opération et qu'on laisse la masse revenir à la température ordinaire, il se produit bientôt un dégagement d'azote et tout à coup la masse s'échauffe en brunis-

saut et en émettant des vapeurs qui s'enflamment parfois en arrivant au contact de l'air.

Ces résultats indiquent manifestement que *l'altération des pyrazolines est due à une fixation d'oxygène avant que ne se produise la décomposition visible sous forme de dégagement gazeux*. Bien plus, cette altération n'est provoquée par les différents agents catalyseurs (corps poreux, chaleur, lumière ultra-violette, etc.) que lorsqu'elle a été rendue possible par une oxydation préalable.

Dès lors, on se rend compte pourquoi le volume d'azote recueilli dans le tube barométrique auquel nous faisions allusion plus haut n'est jamais le même en partant de quantités pourtant égales d'une pyrazoline donnée : ce fait est évidemment en relation avec la plus ou moins grande rapidité apportée à effectuer les transvasements au cours desquels, au contact de l'air, il y a en oxydation plus ou moins profonde.

On s'explique, d'autre part, les déficits d'azote (3 à 4 0/0 parfois que Maire (*loc. cit.*) a constatés dans les analyses des pyrazolines lorsqu'il cassait trop longtemps à l'avance l'ampoule contenant la substance qu'il soumettait à la combustion.

Nous-mêmes avons signalé dans un mémoire antérieur les difficultés que nous avons rencontrées dans l'analyse des même corps. Toutes ces difficultés sont dues à une oxydation préalable plus ou moins considérable et c'est précisément pour éviter cette dernière que nous préconisons d'effectuer les distillations dans une atmosphère inerte (azote ou hydrogène).

Ces points étant acquis, quels sont, indépendamment de l'azote. les corps fournis par la décomposition spontanée des pyrazolines ayant préalablement fixé de l'oxygène ?

Deux faits importants frappent immédiatement l'expérimentateur le moins averti : d'une part, le liquide altéré contient des gouttelettes d'eau en suspension et, d'autre part, il émet une odeur très nette de *cétones*.

Effectivement, des cétones ont pris naissance. On peut aisément les extraire en faisant passer un courant de vapeur d'eau dans une pyrazoline préalablement altérée par exposition à l'air libre pendant plusieurs jours ou par action de l'oxygène pendant plusieurs heures. La nature cétonique des composés entraînables est facilement mise en évidence au moyen des réactifs classiques (semicarbazide, hydrazine, etc.). Quant au résidu non entraînable par la vapeur d'eau, il est en général assez visqueux et se dissout entièrement dans les acides minéraux étendus, HCl ou SO^4H^2 à 20 0/0 par exemple. Il est donc constitué par des *produits basiques*.

Bref, si nous envisageons la succession des transformations qui s'accomplissent dans l'oxydation des pyrazolines sous l'influence de l'oxygène libre, nous pouvons d'ores et déjà écrire :

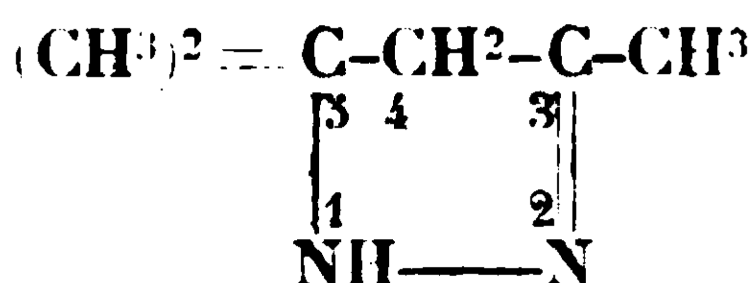
Pyrazoline quelconque + oxygène → composé d'addition intermédiaire → azote + eau + cétones + composés basiques.

N° 113. — Nature des cétones qui prennent naissance dans l'oxydation ménagée des pyrazolines; par MM. R. LOCQUIN et R. HEILMANN.

(6.7.1929.)

Nous venons de voir dans l'exposé qui précède que, par action de la vapeur d'eau sur uue pyrazoline préalablement altérée au contact de l'air de l'oxygène libre, on entraînait une huile à caractères cétoniques.

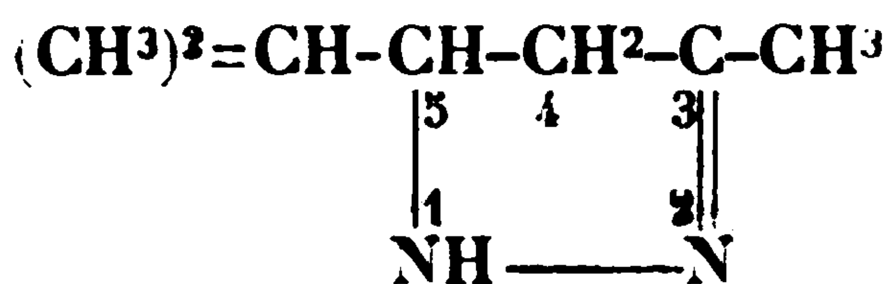
Mentionnons tout d'abord que lorsqu'on part de la pyrazoline dérivant de l'oxyde de mésityle, c'est-à-dire de la *triméthyl-3.5.5-pyrazoline* :



la cétone qui résulte de l'altération de cette dernière est *uniquement composée par de l'oxyde de mésityle*, c'est-à-dre par la cétone non saturée initiale, caractérisable par ses constantes physiques, sa semicarbazone fondant à 158–159° et sa combinaison avec le chlorure mercurique.

Par contre, quand on part d'une pyrazoline de poids moléculaire plus élevé on obtient bien encore de la cétone α–β non saturée dont dérive cette pyrazoline mais on recueille aussi de *la cétone saturée* correspondante, ainsi que l'établissent les faits suivants :

I. Abandonnons à l'air pendant quelques jours dans un récipient ouvert 10 gr. de *méthyl-3-isopropyl-5-pyrazoline* :



laquelle dérive de l'isobutylidène-acétone ou méthyl-2-hexène-3-one-5 : $(CH^3)^2=CH-CH=CH-CO-CH^3$.

On en retirera, par entraînement à la vapeur d'eau, environ 1gr.7 d'une huile mobile qui, soumise à l'action de la semicarbazide libre donne une combinaison cristalline entourée d'un liquide visqueux inscristallisable.

La combinaison cristalline n'est autre chose que la semicarbazone *saturée* en $C^8H^{17}ON^3$ fondant à 142-143° (1) correspondant à

(1) Darzens, *C. R.*, 1905, t, 140, p. 153, a recueili la méthylisoamylcétone dans hydrogénation, au moyen du nickel, de la méthyl-2-hexène-3-

la méthylisoamylcétone ou isoheptanone-2 $CH^3)^2$=CH-CH²-CH²-CO-CH³.

Quant au liquide visqueux, si, après en avoir séparé la semicarbazone précédente, on le fait bouillir avec une solution aqueuse d'acide oxalique, on en régénère quelques gouttes d'une huile légère qui, traitée par l'hydrate d'hydrazine, redonne la pyrazoline primitive que nous avons caractérisée par son urée fondant à 116-117°. Ces quelques gouttes d'huile étaient donc constituées par de l'isobutylidène-acétone et l'on voit ainsi que le produit brut entraînable par la vapeur d'eau renfermait un mélange de la cétone éthylénique initiale (dont provenait précisément la pyrazoline et de la cétone saturée correspondante, la cétone non saturée paraissant prédominer légèrement.

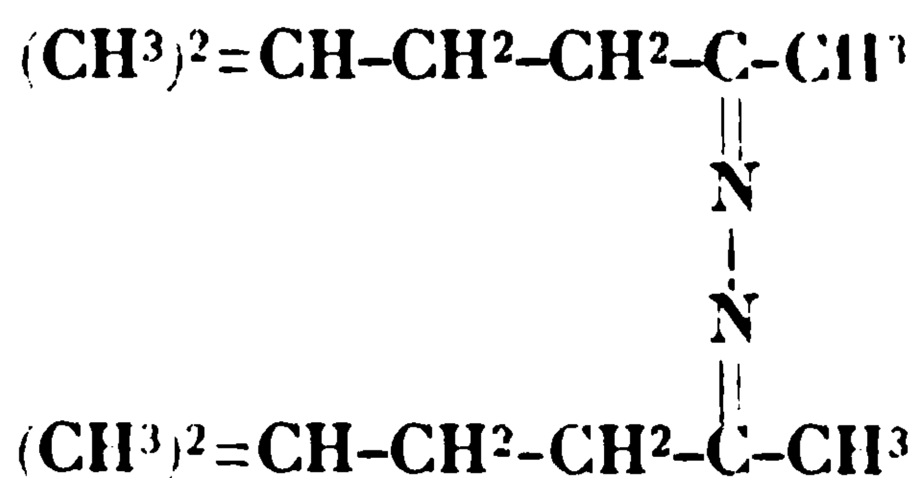
L'existence de ces deux cétones peut encore être mise en évidence de la manière suivante : au lieu de traiter par la semicarbazide le liquide brut entraînable par la vapeur d'eau après altération de la pyrazoline, traitons-le par l'hydrate d'hydrazine et distillons le produit de la réaction dans le vide avec une rentrée d'azote, après lui avoir fait subir un traitement analogue à celui dont nous avons parlé à propos de la préparation des pyrazolines.

Nous recueillerons ainsi :

1° D'abord de 70 à 85° sous 15 mm. un liquide constitué par la méthyl-3-isopropyl-5-pyrazoline initiale correspondant à l'isobutylidène-acétone.

2° Ensuite de 125 à 135° sous 15 mm. un liquide qui, au contact de SO^4H^2 à 20 0/0, donne immédiatement un précipité de sulfate d'hydrazine. Si l'on fait bouillir la liqueur ainsi acidifiée, on entraîne alors une huile légère qui, traitée par la semicarbazide, fournit quantitativement la semicarbazone fondant à 142-143° correspondant à la méthylisoamylcétone ou isoheptanone-2.

La fraction bouillant de 125 à 135° sous 15 mm. était donc vraisemblablement constituée par *l'azine* de cette dernière cétone, azine répondant par conséquent à la formule :



one-5. — Barbier et Locquin (*C. R.*, 1913, t. **156**, p. 1445) ayant obtenu cette même cétone saturée dans la dégradation méthodique de l'acide 2.5-diméthyl-hexanoïque, indiquent pour sa semicarbazone le point de fusion de 142-143° sensiblement identique à celui de 141-142° donné par Darzens. Nous avons, à titre de comparaison, saponifié l'isobutylacétylacétate d'éthyle et obtenu ainsi dans un état de pureté parfaite l'isoheptanone-2 dont la semicarbazone fond effectivement à 142-143°.

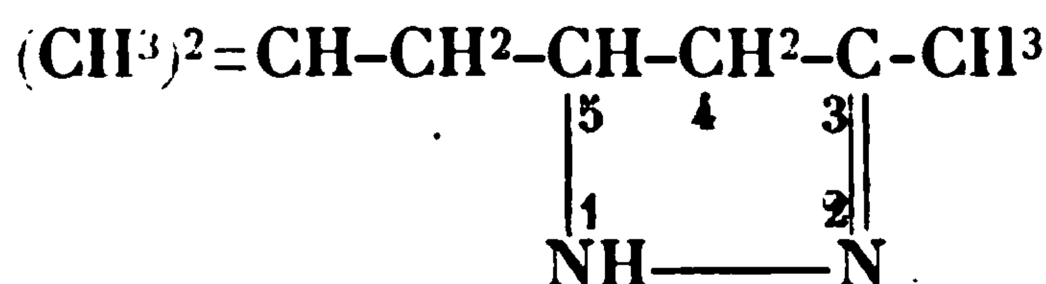
Cette azine n'ayant pas encore été décrite, nous l'avons, à titre de contrôle, préparée spécialement par action de l'hydrazine sur l'isoheptanone pure (provenant elle-même de la saponification de l'isobutylacétylacétate d'éthyle) et nous avons ainsi constaté qu'effectivement elle se présente sous l'aspect d'un liquide incolore bouillant à 134° sous 15 mm.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 75,1 ; H 0/0, 12,3. — Calculé pour $C^{14}H^{28}N^{2}$ C 0/0, 75 ; H 0/0, 12,5.

Réfraction moléculaire : $n_D^{12} = 1,4614$; $D_4^{12} = 0.8432$.

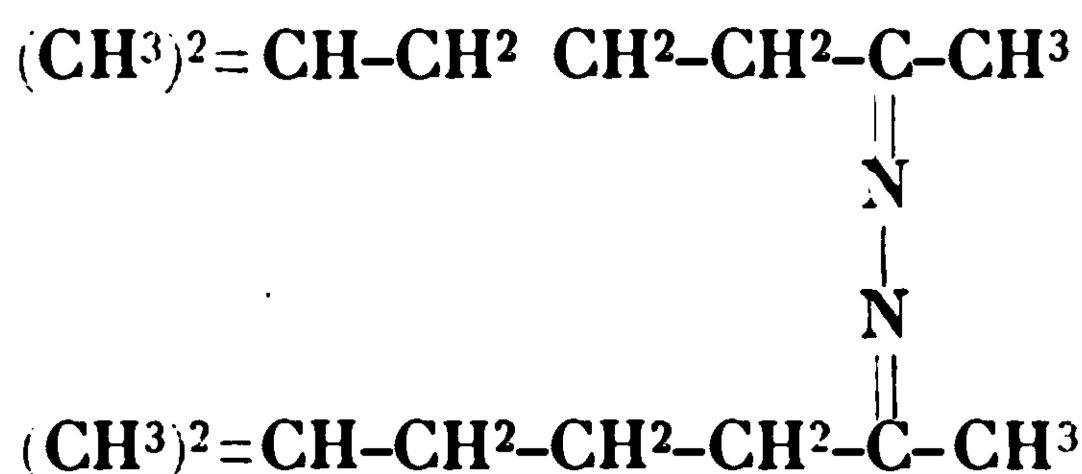
R. m. observée : 72.94 ; calculée : 73,08.

II. Passons maintenant à un homologue supérieur, en l'espèce à la *méthyl-3-isobutyl-5-pyrazoline* :



pyrazoline obtenue à partir de l'isoamylidène-acétone au méthyl-2-heptène-4-one-6 : $(CH^3)^2$=CH-CH^2-CH=CH-CO-CH^3 :

Après une série d'opérations analogues à celles dont nous venons de parler à propos de l'homologue inférieur, nons pourrons déceler dans l'huile entraînable par la vapeur d'eau, après altération de la pyrazoline, la présence d'un peu d'iso-amylidène-acétone (identifiée par sa retransformation en pyrazoline dont l'urée fond à 110-111°) et une quantité beaucoup plus grande de la cétone saturée correspondante ou iso-octanone-2 dont la proportion atteint environ 16 0/0 de la quantité maxima qui aurait pu prendre naissance. On peut l'avoir tout à fait pure en détruisant au moyen du permanganate de potassium dilué les composés non saturés peu abondants qui l'accompagnent. Elle émet une odeur intense de kummel et nous l'avons caractérisée par sa semicarbazone fondant à 152-153° ainsi que par la production sous l'action de l'hydrazine d'une *cétazine* bouillant de 150 à 160° sous 15 mm., très facilement hydrolysable :



La cétazine en question u'ayant elle non plus pas encore été décrite, nous l'avons, à titre de comparaison, préparée spéciale-

ment à partir de l'iso-octanone-2 (2) provenant elle-même de la saponification de l'isoamylacétylacétate d'éthyle.

Nous avons ainsi obtenu cette azine pure bouillant à 153-154° sous 15 mm.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 76; H 0/0, 12,9. — Calculé pour $C^{16}H^{32}N^2$: C 0/0, 76,2; H 0/0, 12,7.

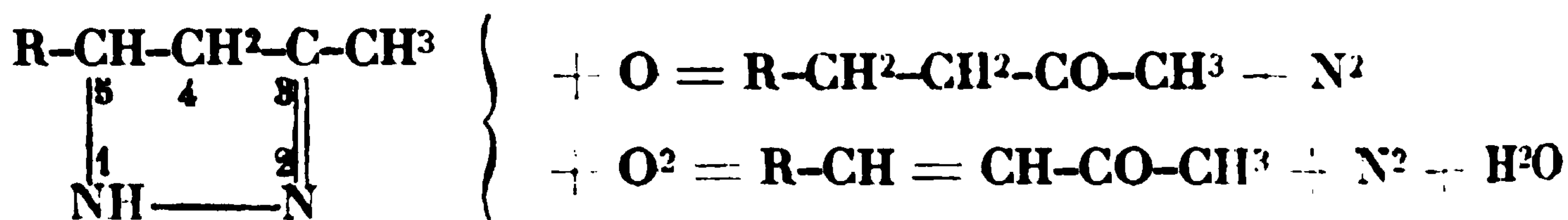
Réfraction moléculaire : $n_D^{11,5} = 1,4633$; $D_4^{11,5} = 0,8999$.

R. m. observée : 82,2; calculée : 82,32.

Bref, dans les produits de l'oxydation de la méthyl-3-isobutyl-5-pyrazoline dérivant de l'isoamylidène-acétone figure un peu de cette dernière cétone, mais beaucoup plus de cétone saturée correspondante.

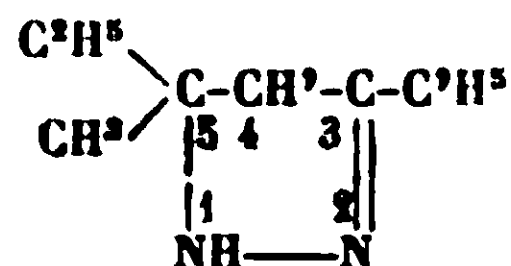
Si nous rapprochons ces résultats de ceux que nous avaient fournis les pyrazolines de moindre condensation en carbone, on peut déduire de cette comparaison que les proportions relatives des cétones saturée et non saturée qui prennent naissance sont fonction de l'ordre de grandeur de la molécule de la pyrazoline oxydée et que la cétone saturée est d'autant plus abondante que le poids moléculaire de cette pyrazoline est plus élevé.

La production des cétones en question (3) peut, *provisoirement du moins*, être représentée par le schéma :



(2) Barbier et Locquin, *Ann. chim.* (9), 1914, t. 2, p. 397. La semicarbazone de l'isooctanone-2 ainsi préparée fond à 152-153°. — Darzens (*loc. cit.*) indique, de son côté, le point de fusion de 153-154° pour la semicarbazone de la même cétone préparée par hydrogénation de l'isoamylidène-acétone.

(3) Nous rappellerons ici que Curtius et Zinkeisen (*J. f. prakt Ch.* 1898), t. 166, p. 318) ont déjà constaté que par altération spontanée au contact de l'air la méthyl-5-diéthyl-3.5-pyrazoline :



fournit une cétone non saturée en $C^8H^{14}O$ à laquelle ils attribuent la constitution C^2H^5-CO-CH=C<(CH^3)(C^2H^5) mais, de l'aveu même de ces Auteurs, cette cétone ne redonne pas la pyrazoline initiale au contact de l'hydrazine. Il est donc à présumer que la double liaison n'est pas en position α.β. Nous disenterons ultérieurement un cas vraisemblablement analogue.

Nous nous sommes demandés si la présence de la cétone saturée n'était peut-être pas attribuable à une action réductrice de l'hydrazine elle-même sur l'isoamylidène-acétone au moment de la préparation de la pyrazoline correspondante. Cette supposition doit être écartée car les résultats sont absolument identiques quand, au lieu de partir d'une pyrazoline considérée comme suffisamment purifiée par rectification dans le vide, on part d'une pyrazoline rigoureusement pure obtenue en la régénérant, par ébullition avec HCl dilué de son urée cristallisée.

Nous pouvons donc, de tout ce qui précède, tirer la conclusion suivante qui précise celle par laquelle nous terminions la note précédente :

En mettant à part le cas de la pyrazoline de l'oxyde de mésityle, premier terme de la série, l'altération des pyrazolines sous l'influence de l'oxygène peut être schématisée de la façon suivante :

Pyrazoline dérivée d'une cétone R-CH=CH-CO-CH^3 + *oxygène* → *composé d'addition intermédiaire* → *azote* + *eau* + R-CH=CH-CO-CH^3 + R-CH^2-CH^2-CO-CH^3 + *composés basiques.*

Il ne nous a pas été possible de mettre en évidence la présence d'un carbure saturé dont la production avait été présumée par Maire (*loc. cit.*).

N° 114. — Nature des composés basiques qui prennent naissance dans l'oxydation ménagée des pyrazolines (1); par MM. R. LOCQUIN et R. HEILMANN.

(6.7.1929.)

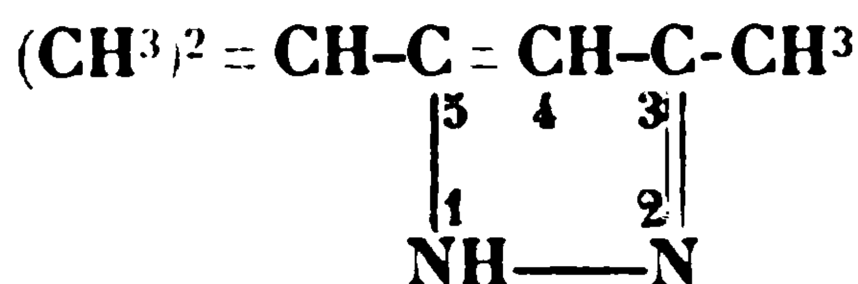
Nous avons montré antérieurement que, lorsqu'on soumet à l'action de la vapeur d'eau une pyrazoline préalablement altérée au contact de l'air ou de l'oxygène, on entraîne des cétones dont nous avons établi la composition et qu'on se trouve, en outre, en présence d'un résidu non entraînable assez visqueux et se dissolvant entièrement dans les acides minéraux étendus tels que HCl ou SO^4H^2 à 20 0/0. Quelle est la nature de ce résidu basique? C'est ce que nous allons examiner.

I. Cas de la méthyl-3-isopropyl-5-pyrazoline.

Si, après oxydation ménagée de cette pyrazoline, qui dérive comme l'on sait de l'isobutylidène-acétone, nous éliminons les portions cétoniques par entraînement à la vapeur d'eau et que nous distillions dans le vide la fraction non entraînable, nous

(1) Cf. aussi. R. Locquin et R. Heilman, *C. R.*, 1927 t. 185, p. 1477,

recueillerons d'abord de 120 à 128° sous 14 mm. un liquide qui, redistillé à la colonne, présente un palier très net de 124 à 126° sous 14 mm, et qui, par refroidissement, abandonne des cristaux fondant à 58-59°. Ces cristaux qu'on peut sécher sur une plaque poreuse sont constitués par du *méthyl-3-isopropyl-5-pyrazol pur* :



Analyse. — Trouvé : C 0/0, 67,7; H 0/0, 9,8; N 0/0, 22,7. — Calculé pour $C^7H^{12}N^2$: C 0/0, 67,7; H 0/0, 9,8; N 0/0, 22,6.

Les pyrazols constituant les produits normaux de l'oxydation des pyrazolines la formation de ce corps ne saurait surprendre et nous avons vérifié qu'on l'obtient également par l'action de CrO^3 ou de $FeCy^6K^3$ sur la méthyl-3-isopropyl-5-pyrazoline (2).

Ensuite, distille un liquide qui peut être à son tour divisé en deux fractions, passant l'une (*a*) de 130° à 160° sous 14 mm. avec palier vers 135-145°, l'autre (*b*) de 170 à 200° sous la même pression.

Fraction (*a*). — Elle se dissout entièrement dans SO^4H^2 à 20 0/0 avec production de chaleur et précipitation immédiate d'une abondante quantité de sulfate d'hydrazine caractérisable au moyen de la benzaldéhyde par la formation de benzalazine (P. F. 93°).

Si l'on porte à l'ébullition cette solution sulfurique, la vapeur d'eau entraîne un liquide huileux constitué par un mélange d'isobutylidène-acétone (caractérisée par sa retransformation en pyrazoline correspondante) et de méthylisoamylcétone ou isoheptanone (caractérisée par sa semicarbazone fondant à 142-143°).

L'hydrolyse facile de cette fraction (*a*) avec production de sulfate d'hydrazine et mise en liberté de cétones laisse présumer que la dite fraction renferme des dérivés hydraziniques des cétones en

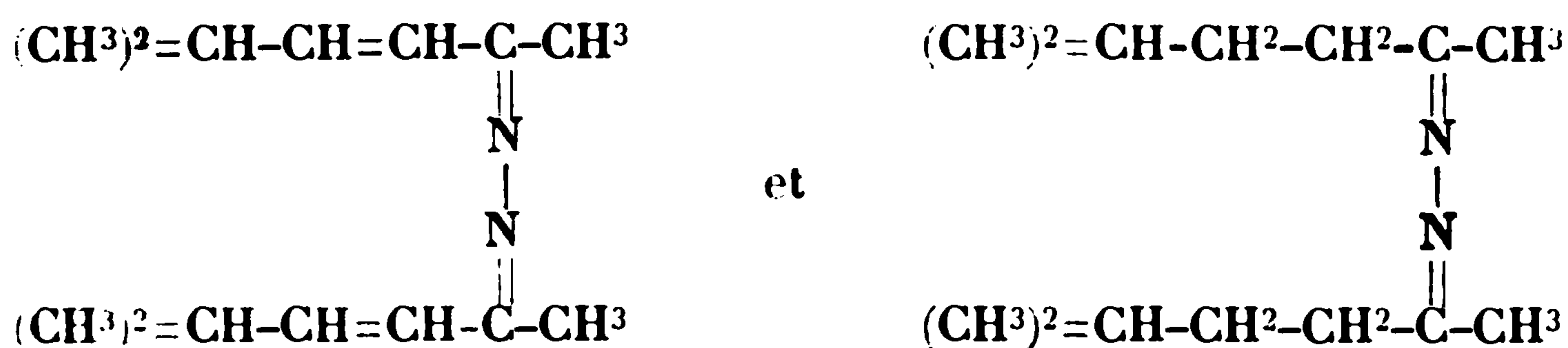
(2) Nous n'insisterons ici que sur l'emploi du ferricyanure de potassium procédé qui, à notre connaissance, ne comporte, dans un cas semblable du moins, pas d'antériorité : on dissout préalablement la pyrazoline dans cinq fois son poids d'acide acétique dilué à 10 0/0. Employant un léger excès (1/5) de $FeCy^6K^3$, on dissout, d'un autre côté ce dernier dans quatre fois son poids d'eau que l'on additionne ensuite de la quantité de potasse nécessaire, d'une part à saturer CH^3CO^2H, et d'autre part à réaliser l'équation :



$$2FeCy^6K^3 + 2KOH = 2FeCy^6K^4 + H^2O + O$$

On fait tomber la solution alcaline goutte à goutte dans le liquide pyrazolinique agité mécaniquement, en évitant toute élévation de température au-dessus de 20°, agite ensuite la masse pendant quelques heures à la machine à secousses, tiédit au bain-marie pour achever la réaction, décante l'huile surnageante, puis extrait à l'éther; on réunit l'huile aux solutions éthérées qu'il suffit alors de laver avant de distiller.

question, en l'espèce vraisemblablement un mélange des *azines* correspondantes :



Cette manière de voir est confirmée par l'analyse de la fraction (*a*), par la détermination de son poids moléculaire et par ce fait déjà mentionné (Cf. note précédente) que la cétazine de l'isoheptanone bout effectivement à 134° sous 15 mm.

Les analyses montrent toutefois que le produit renferme probablement encore un peu de pyrazol résiduel et la faible quantité d'oxygène décelé peut être attribué à la présence de traces d'un oxypyrazol que nous n'avons pu isoler mais dont la formation est plausible si l'on s'en réfère aux constatations faites par Franke (3), dans l'oxydation ménagée de la diméthyl-4.4-isopropyl-5-pyrazoline par le permanganate de potassium très dilué. Nous avons d'ailleurs indiqué dans une précédente note que la décomposition des pyrazolines était précédée d'une fixation d'oxygène : celui-ci pourrait subsister résiduellement et influencer les résultats analytiques :

	Trouvé	Calculé pour		
		$C^7H^{12}N^2$ Pyrazol	$(C^7H^{12}N)^2$ Azine éthylénique	$(C^7H^{14}N)^2$ Azine saturée
C 0/0.......	71,3	67,7	76,4	75
H 0/0.......	10,6	9,8	10,9	12,5
N 0/0.......	14,2	22,6	12,7	12,5
O 0/0.......	3,9			

La *réfraction moléculaire* ne présente dans ces conditions qu'un intérêt relatif :

$$N_D^{12,5} = 1,4952 \qquad D_4^{12,5} = 0,9491$$

R. m. observée : 67,62; calculée pour $(C^7H^{12}N)^2$: 72,14.

La différence entre ces deux valeurs devrait, en fait, d'autant moins exister que nous avons affaire à un mélange de corps dont

(3) Franke, *Mon. f. Ch.*, 1899, t. **20**, p. 847.

l'un présente un double système de liaisons conjuguées capable, bien au contraire; de provoquer une exaltation moléculaire; c'est très probablement, là encore, la présence de pyrazol qui entraîne une diminution de la réfraction moléculaire.

Détermination cryoscopique dans le benzène du poids moléculaire.

Trouvé : 215; calculée pour $(C^7H^{12}N)^2$: 220.

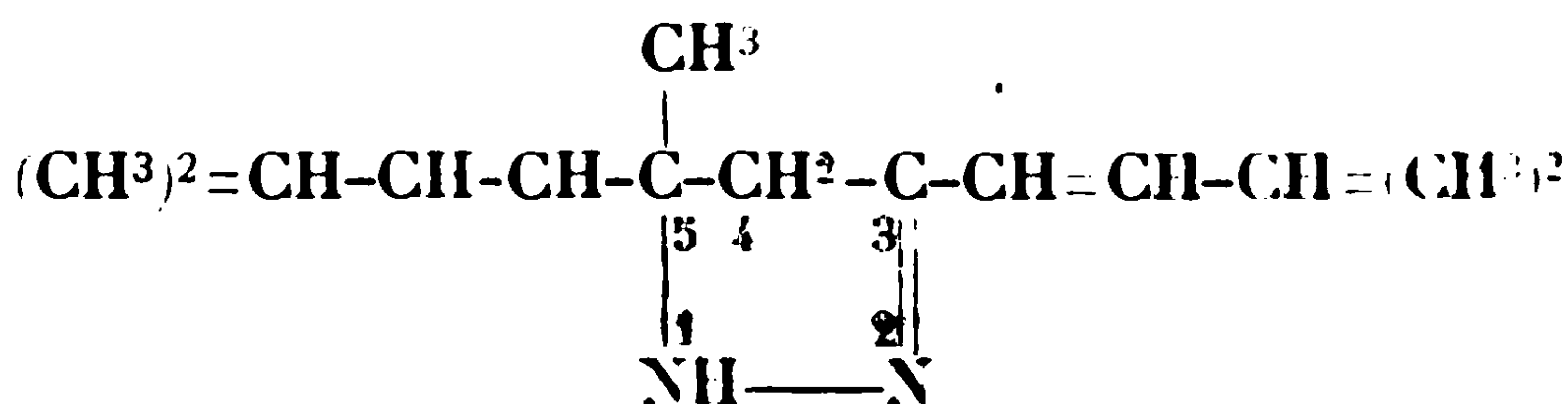
Fraction (*b*). — Elle possède sensiblement la même composition et le même poids moléculaire que la fraction précédente.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 71,6; H 0/0, 10,4; N 0/0, 14,4; O 0/0, 3,6. — Trouvé pour la fraction (*a*) : C 0/0, 71,3; H 0/0, 10,6; N 0/0, 14,2; O 0/0, 3,9.
Poids moléculaire. — Trouvé : 259. — Trouvé pour la fraction *a* : 215.

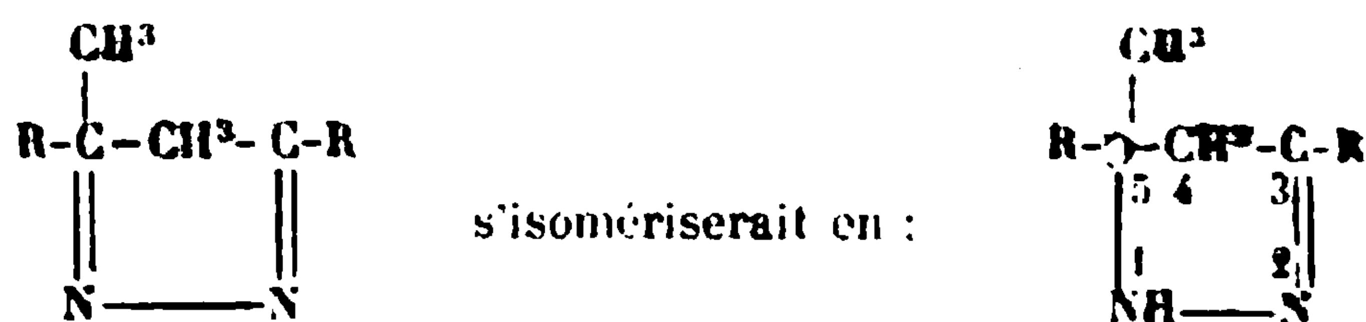
Par contre, cette fraction se dissout dans SO^4H^2 à 20 0/0, mais ne donne lieu, même à chaud, ni à un dépôt de sulfate d'hydrazine, ni à la production de cétones et, si on alcalinise la solution sulfurique, on régénère le produit initial. Enfin, cette fraction s'altère sous l'influence de la chaleur, se colore peu à peu en brun sous l'action de l'air et sa solution dans HCl à 50 0/0 colore le bois de sapin en jaune.

Tous ces caractères sont ceux des pyrazolines en général et, bien que nous n'ayons pas d'indications plus concluantes, nous nous croyons fondés à considérer la fraction (*b*) comme renfermant des pyrasolines de poids moléculaire élevé provenant sans doute de l'isomérisation bien connue (4) des azines existant dans la fraction (*a*), déduction pleinement d'accord avec le point d'ébullition observé car il est de règle que les pyrazolines bouillent de 10 à 30° plus haut que les azines dont elles peuvent dériver.

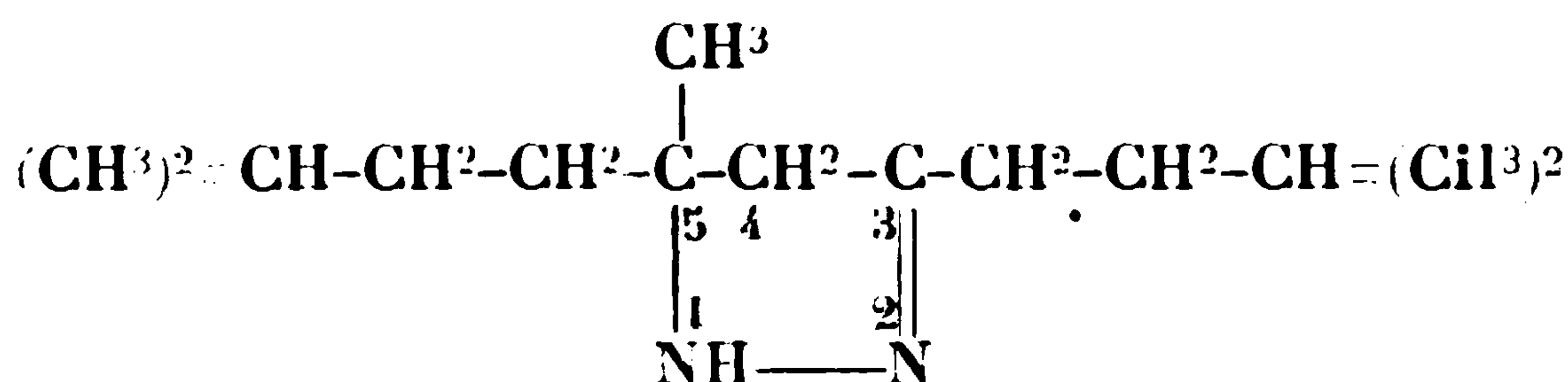
La cétazine non saturée contenue dans la fraction (*a*) peut, en effet, par simple isomérisation, fournir la pyrazoline suivante :



(4) C'est, en effet, en reprenant les travaux de Fœrsterling que Curtius et Zinkeisen (*Journ. f. prakt. chem.*, 1898, t. 166, p. 310) ont signalé que, dans certaines conditions, sont transformables en pyrazolines les azines qui, parmi les substituants de l'azi-méthylène $H^2C=N-N=CH^2$ contiennent au moins un radical méthyle. Par exemple :



De même, la cétazine saturée peut donner naissance à une nouvelle pyrazoline répondant à la formule :



Ces deux pyrazolines dont semble être constituée la fraction (*b*) sont susceptibles de subir à leur tour l'action de l'oxygène, mais vraisemblablement à un moindre degré, et pourraient, si cette oxydation se comportait d'une façon semblable à celle que nous venons de constater à propos de la pyrazoline initiale, fournir chacune deux cétazines nouvelles.

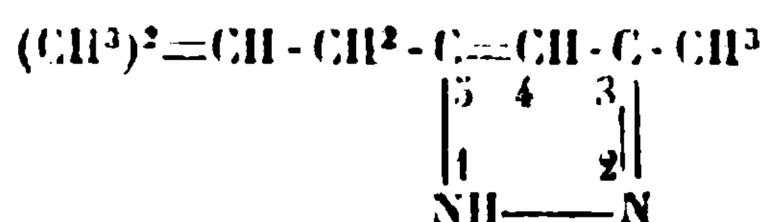
Le fait que l'on trouve pour le poids moléculaire de la fraction (*b*) une valeur supérieure à celle de la fraction (*a*) semblerait indiques que cette fraction pyrazolinique (*b*) a déjà, dans les conditions d'expérience, subi un commencement d'oxydation avec formation partielle de cétazines de condensation moléculaire plus élevée.

II. Cas de la méthyl-3-isobutyl-5-pyrazoline.

L'oxydation de cette pyrazoline (dérivant de l'isoamylidène-acétone) donne lieu à des constatations tout à fait analogues et, du résidu basique non entraînable par la vapeur d'eau après altération au contact de l'oxygène, nous retirerons d'abord du *méthyl-3-isobutyl-5-pyrazol* (5) bouillant à 131-132° sous 10 mm., correspondant à la pyrazoline en jeu, puis : une fraction (*a'*) bouillant de 145 à 165° sous 14 mm. et une autre fraction (*b'*) passant de 165 à 200° sous la même pression, avec palier vers 150-160°.

La *fraction* (*a'*) se dissout entièrement, même à froid, dans SO^4H^2 à 20 0/0 avec précipitation de sulfate d'hydrazine; l'ébullition de sa solution sulfurique sépare une huile cétonique entraînable par la vapeur d'eau et constituée, pour une faible partie par de l'isoamylidène-acétone (retransformable en pyrazoline initiale) mais surtout

(5) A titre de comparaison, nous avons spécialement préparé ce pyrazol par oxydation (au moyen du brome ou du ferricyanure de potassium) de la pyrazoline dérivant de l'isoamylidène-acétone. Nous avons ainsi obtenu un liquide bouillant effectivement à 131-132° sous 10 mm.:



Analyse. — Trouvé : C 0/0, 69,7; H 0/0, 10,5. — Calculé pour $C^8H^{14}N^2$ C 0/0, 69,6; H 0/0, 10,1.

par de la méthylisohexylcétone ou isooctanone-2 bouillant à 1ii, caractérisable par sa semicarbazoue fondant à 152-153°.

De même que dans le premier cas, cette portion se comporte donc comme un mélange des deux cétazines saturée et éthylénique correspondant respectivement aux cétones dont il vient d'être fait mention :

$$\begin{array}{c} (CH^3)^2{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^2{-}C{-}CH^3 \\ \| \\ N \\ | \\ N \\ | \\ (CH^3)^2{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^2{-}C{-}CH^3 \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} (CH^3)^2{=}CH{-}CH^2{-}CH{=}CH{-}C{-}CH \\ N \\ | \\ N \\ (CH^3)^2{=}CH{-}CH^2{-}CH{=}CH{-}C{-}CH \end{array}$$

Le point d'ébullition confirme d'ailleurs cette interprétation car nous avons vu antérieurement que la cétazine de l'isooctanone bout à 153-155° sous 15 mm.

Il en est de même de l'analyse, de la détermination du poids moléculaire et de la réfraction moléculaire qui, toutefois, appellent des observations analogues à celles que nous avons faites à propos de la fraction correspondante (*a*) dans le cas de la méthyl-3-isopyl-5-pyrazoline.

	Trouvé	Calculé pour		
		$C^8H^{14}N^2$ Pyrazol	$(C^8H^{16}N)^2$ Cétazine saturée	$(C^8H^{14}N)^2$ Cétazine éthylénique
C 0/0.......	74,1	69,6	76,2	77,4
H 0/0.......	11,5	10,1	12,7	11,3
N 0/0.......	11,3	20,3	11,1	11,3
O 0/0.......	3,1			

Réfraction moléculaire : $n_D^{12} = 1,4683$, $D_4^{12} = 0,8702$.

R. m. observée : 79,26 ; calculée pour $(C^8H^{16}N)^2$: 82,32.

Poids moléculaire. Trouvé : 225 ; calculé pour $(C^8H^{16}N)^2$: 252.

La *fraction* (*b'*) ($Eb_{14} = 165\text{-}200°$) possède à peu près la même composition centésimale que la fraction précédente.

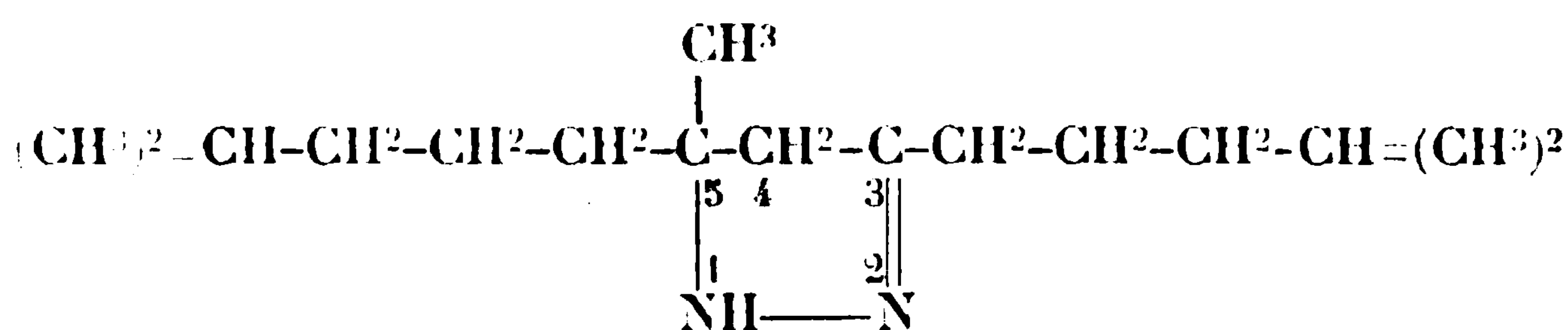
Analyse. — Trouvé : C 0/0, 74,7 ; H 0/0, 10,8 ; N 0/0, 10,3 ; O 0/0, 4,2. — Trouvé pour la fraction (*a'*) : C 0/0, 74,1 ; H 0/0, 11,5 ; N 0/0, 11,3 ; O 0/0, 3,1

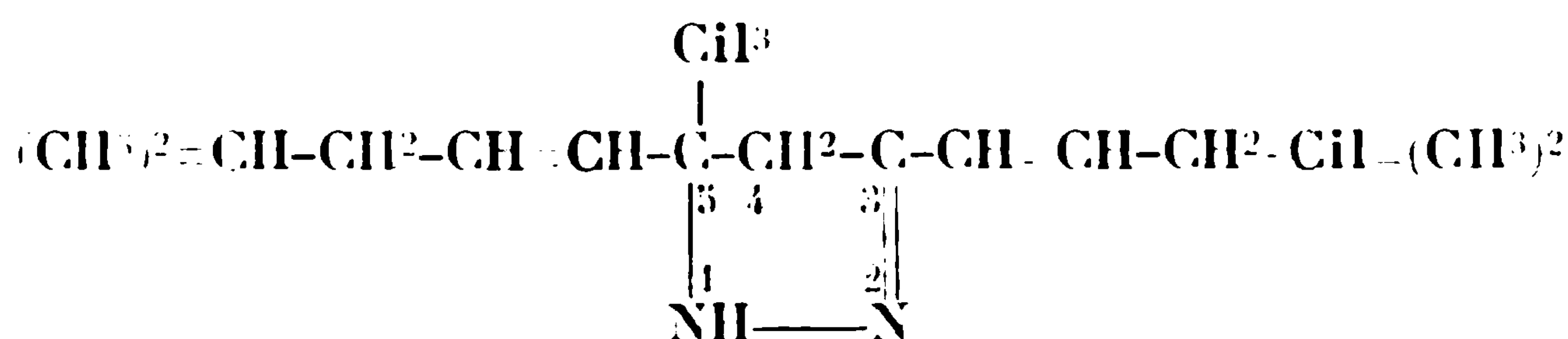
Elle aussi se dissout dans SO^4H^2 à 20 0/0 mais n'est pas hydrolysable par ébullition avec ce dernier, ce n'est donc pas une fraction azinique.

Au contact de l'air, elle s'altère en brunissant et sa solution chlorhydrique colore le bois de sapin en jaune.

Ce sont là les caractères généraux des pyrazolines et nous en déduisons que la fraction (*b'*) renferme des pyrazolines de poids moléculaire élevé provenant vraisemblablement de l'isomérisation des azines existant dans la fraction (*a'*).

Ces pyrazolines répondraient aux formules suivantes :





III. Conclusion. — De tout ce qui précède, il résulte que les produits basiques qui prennent naissance dans l'oxydation ménagée des pyrazolines renferment :

1° Du pyrazol correspondant à la pyrazoline en jeu;

2° Un mélange des azines de la cétone éthylénique dont dérive cette pyrazoline et de la cétone saturée correspondante;

3° Enfin, des composés pyrazoliniques de même poids moléculaires que lesdites azines.

Dès lors, en tenant compte de ces dernières indications nous pouvons schématiquement représenter le processus de l'altération des pyrazolines, sous l'influence de l'oxygène libre, de la manière suivante qui complète et précise définitivement celle que nous avions provisoirement donnée précédemment :

Pyrazoline dérivée d'une cétone $R\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}CH^3$ + *oxygène* ⟶ *composé d'addition intermédiaire* ⟶ *azote* + *eau* + $R\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}CH^3$ + $R\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3$ + *azines correspondant à ces deux cétones* + *plus pyrazolines isomères desdites azines.*

Remarques : 1° L'oxygène libre n'est pas le seul agent capable de donner lieu à des phénomènes identiques à ceux auxquels nous venons de faire allusion : les oxydants doux comme l'eau oxygé-

née, le ferricyanure de potassium, etc., se comportent à peu près de la même manière mais, en raison de la dilution qu'ils entraînent, les manipulations sont plus longues et plus compliquées que lorsqu'on fait agir directement l'oxygène lui-même.

2° Nous nous sommes rendu compte que les résidus dont on recueille toujours une quantité plus ou moins abondante dans la préparation des pyrazolines par action de l'hydrazine sur les cétones α β éthyléniques proviennent, en grande partie, de l'oxydation spontanée des pyrazolines au cours même de leur préparation et nous avons pu extraire des résidus de ce genre des composés cétoniques, aziniques et pyrazoliniques analogues à ceux que nous avons décrits ci-dessus. Ainsi que nous l'avons déjà mentionné, il y a pratiquement intérêt à ne pas jeter ces résidus dont on peut retirer des corps intéressants (6).

N° 115. — Sur le mécanisme de l'oxydation ménagée des pyrazolines (1);

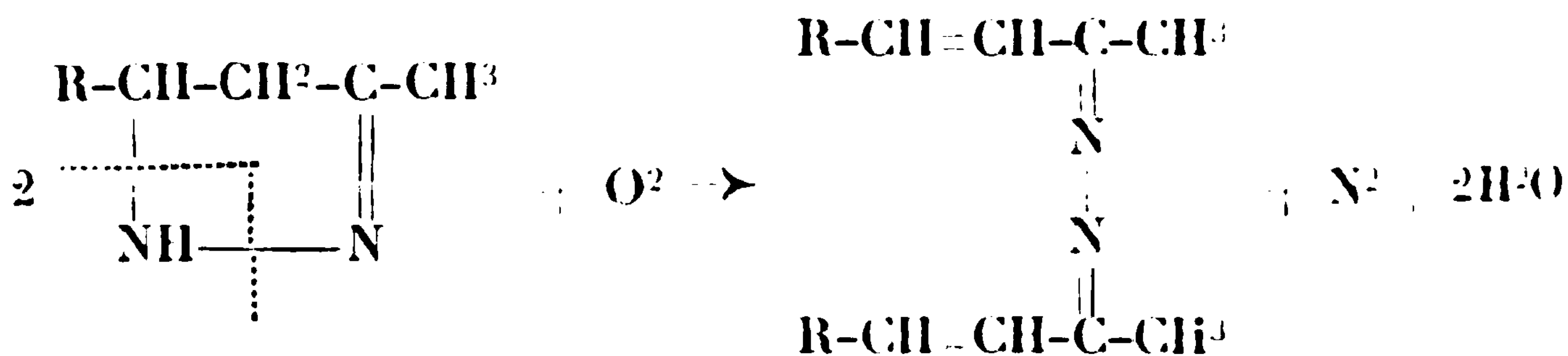
par MM. R. LOCQUIN et R. HEILMANN.

(6.7.1929.)

Il faut avouer qu'il n'est pas aisé de présenter une explication tout à fait satisfaisante des phénomènes que nous avons décrits dans les mémoires précédents.

Pour circonscrire le débat, il convient tout d'abord de remarquer que l'interprétation des résultats se réduit, en définitive, à celle de la production des composés aziniques puisque, d'une part, la formation de cétones peut être expliquée par une hydrolyse partielle des azines en question, que d'autre part l'isomérisation des azines en pyrazolines de même condensation en carbone constitue un fait classique et qu'enfin la présence de pyrazols est tout à fait normale.

On pourrait évidemment se contenter d'écrire tout d'abord :

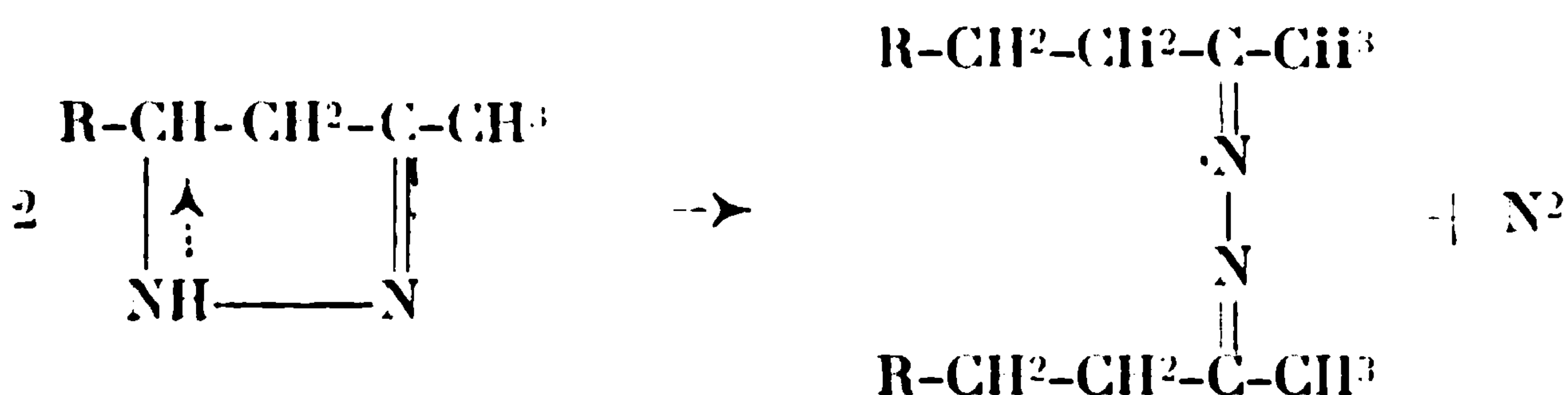


On admettrait ensuite que la cétazine saturée se formerait sans

(6) Nous reviendrons sur ce point dans un mémoire ultérieur intitulé « Sur les semicarbazones de l'isobutylidène et de l'isoamylidène-acétone ».

(1) Pour plus de détails Cf. R. Heilmann, *Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques*, Lyon (1928).

l'intervention effective d'oxygène, par simple départ d'azote aux dépens de la pyrazoline elle-même et migration simultanée d'un atome d'hydrogène :



Mais cette double interprétation est trop simpliste en ce sens qu'elle ne tient aucun compte du composé additif intermédiaire d'oxydation dont l'existence transitoire est cependant incontestable et il est clair que c'est à ce dernier qu'il convient de rattacher toute hypothèse explicative puisqu'en somme les différents corps qui prennent naissance résultent de sa destruction plus ou moins brutale.

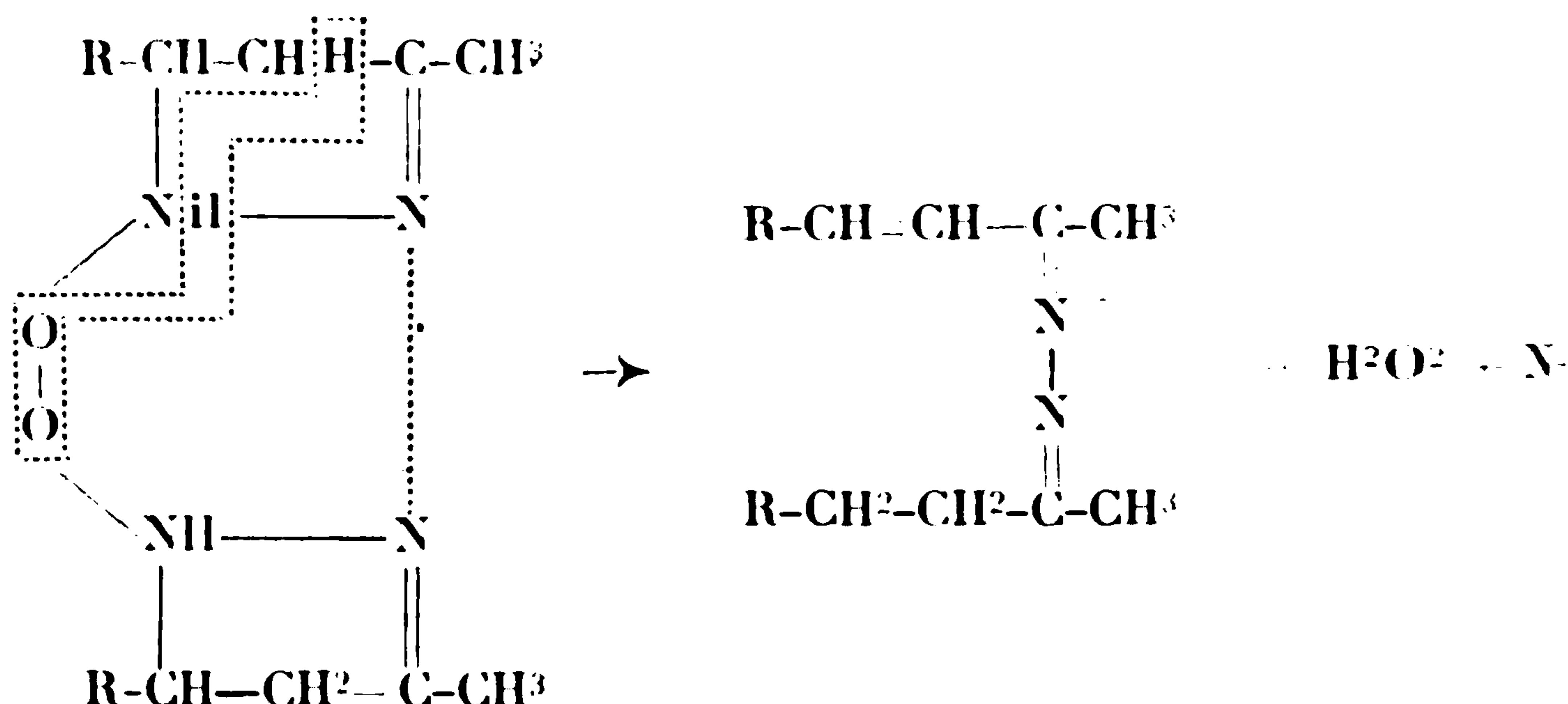
Nous avions d'un autre côté à tenir compte de ce fait qu'il se forme transitoirement de l'eau oxygénée. En effet, si, pendant que se produit la décomposition du dérivé additif intermédiaire (c'est-à-dire en laissant revenir à la température ordinaire une pyrazoline qui, durant la fixation d'oxygène, a été énergiquement refroidie), on introduit dans le récipient contenant cette pyrazoline une goutte d'iodure de potassium amidonné, on voit nettement apparaître la coloration bleue caractéristique de l'iode mis en liberté, à condition toutefois de faire couler l'iodure de potassium le long des parois et de ne pas l'amener en contact direct avec la pyrazoline qui fixe l'iode libre.

Considérant que le seul gaz qui se dégage lors de l'action de l'oxygène sur les pyrazolines est de l'azote, nous nous sommes alors inspirés pour notre raisonnement explicatif de la *théorie de l'auto-oxydation* telle que l'avait exposée A. Job (2).

On sait que les auto-oxydateurs sont des corps susceptibles de fixer l'oxygène de l'air en fournissant des peroxydes très instables dont la décomposition libère de l'oxygène particulièrement actif et capable d'agir sur des corps nommés « accepteurs » que l'oxygène de l'air laisserait parfaitement inaltérés dans les conditions ordinaires.

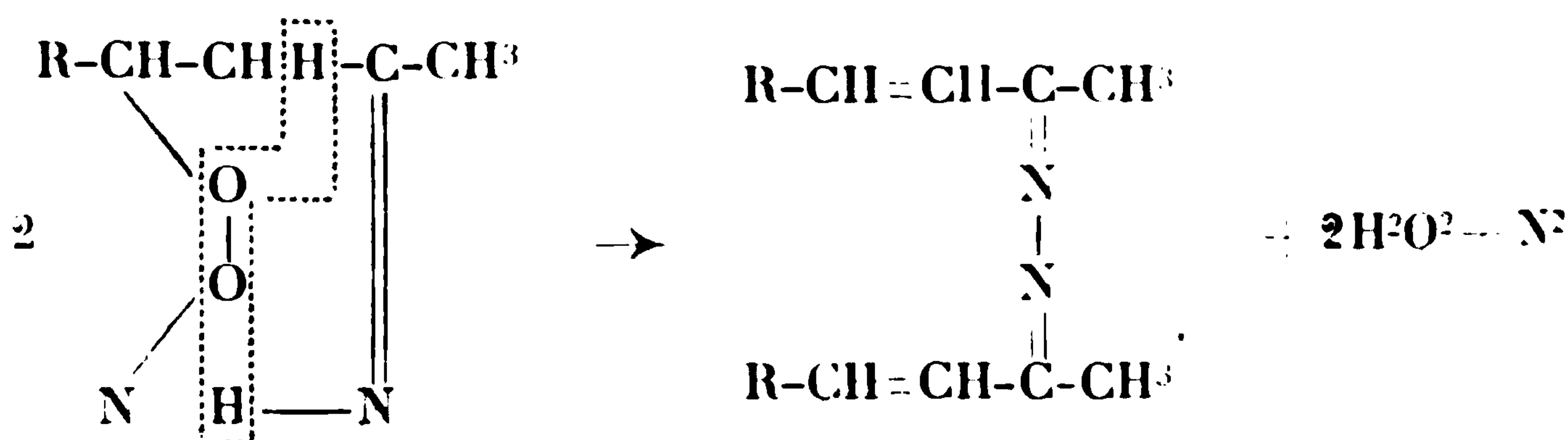
Nous avons donc examiné le cas où, dans l'oxydation des pyrazolines, le dérivé additif intermédiaire se ferait directement aux dépens de deux molécules de pyrazoline initiale. Le corps ainsi obtenu, en se décomposant, fournirait une azine mixte possédant deux squelettes hydraziniques différents dont l'un serait saturé et l'autre éthylénique :

(2) A. Job, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1899, et *Bull. Soc. chim.*, 1923, t. 33, p. 1561.

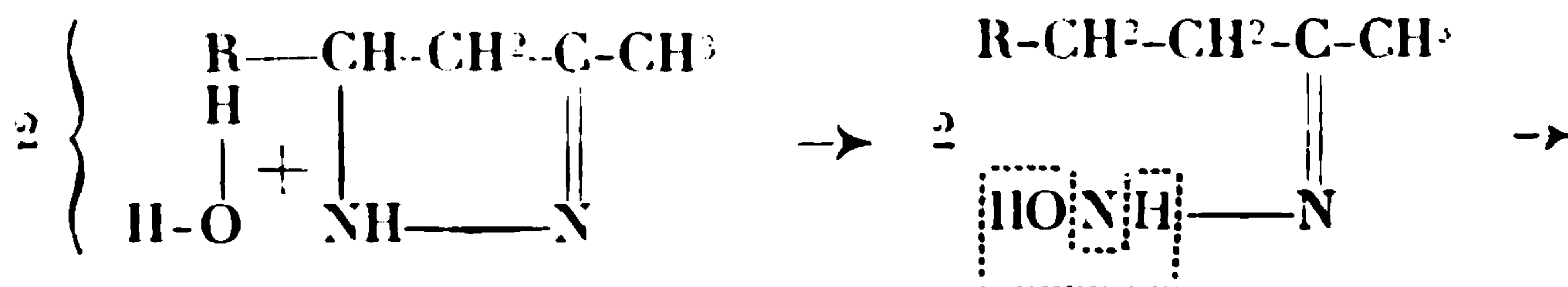


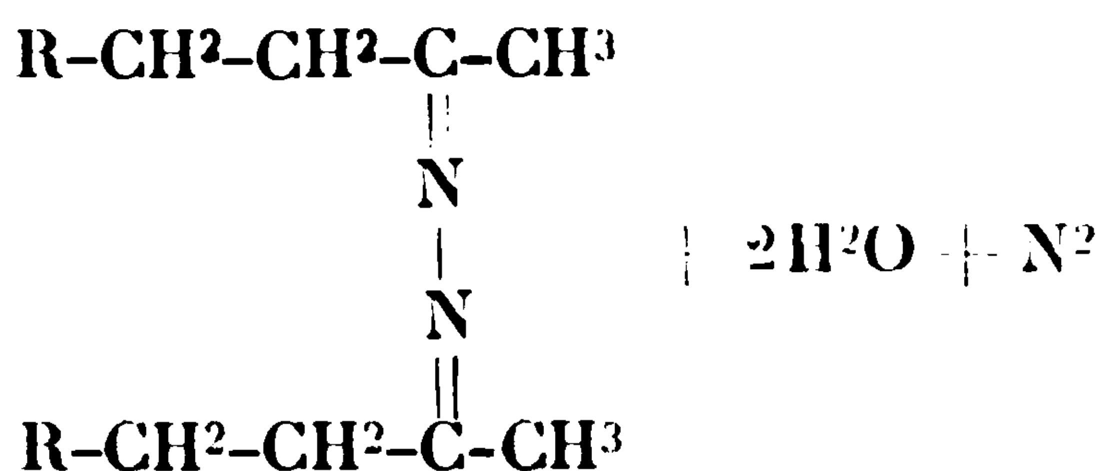
Mais l'hydrolyse de cette azine mixte devrait fournir en quantités toujours égales les deux cétones saturée et non saturée qui se forment dans l'oxydation d'une pyrazoline donnée. Or, nous avons vu que, bien au contraire, la cétone saturée a d'autant plus tendance à se former que le poids moléculaire de la pyrazoline est plus élevé.

Nous avons alors été amenés à envisager le peroxyde instable comme pouvant résulter de la fixation d'une molécule d'oxygène sur chaque molécule de pyrazoline. Sa décomposition conduirait à la formation de cétazine non saturée et d'eau oxygénée, avec dégagement d'azote :

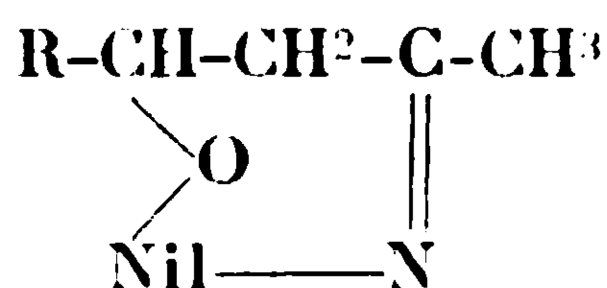


L'eau oxygénée se dédoublant à son tour suivant son mode habituel ($2H^2O^2 \rightarrow 2H^2O + O^2$), l'oxygène ainsi libéré entrerait aussitôt en réaction au sein même de la pyrazoline, tandis que l'eau produite en même temps à l'*état naissant* — et, par conséquent, particulièrement active — agirait pour son compte sur une autre quantité de pyrazoline, fournissant ainsi un nouveau composé intermédiaire qui se dédoublerait enfin en donnant de l'azine saturée, de l'eau et de l'azote :

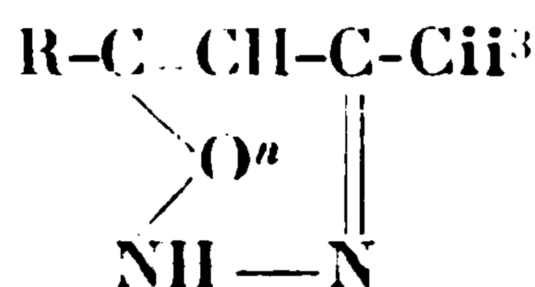




A l'appui du processus que nous venons de développer, nous rappellerons que les analyses des produits aziniques décèlent une faible proportion d'oxygène (2 à 3 0/0 environ). Il serait parfaitement possible que cet oxygène provint de ce que le peroxyde instable fournisse, en ne se décomposant pas intégralement, une oxypyrazoline stable du type :



ou bien un oxypyrazol de formule :



corps dont la présence souillerait plus ou moins les fractions aziniques analysées.

Nous ne nous dissimulons pas qu'à première vue il semble difficile d'admettre que les azines se forment par rupture d'un enchaînement pyrazolinique entre ses deux atomes d'azote, départ de la moitié de l'azote présent et soudure des deux radicaux complexes par l'intermédiaire des atomes d'azote restants.

Mais la décomposition sous l'action de la chaleur de l'hydrazine en azote et ammoniac, conformément à l'équation :



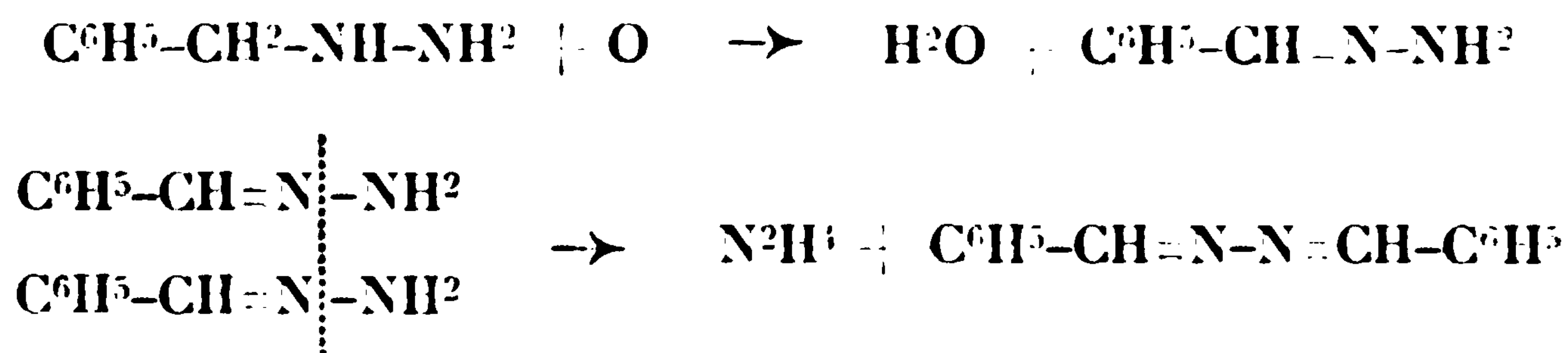
ne présente-elle pas un exemple de rupture entre deux atomes d'azote que l'on considère habituellement comme fortement unis?

D'autre part, la préparation de l'hydrazine elle-même par oxydation de l'ammoniaque constitue un cas de soudure à peu de choses près analogue à celui que nous envisageons :



Enfin — et cette dernière donnée vient tout particulièrement à l'appui de l'interprétation que nous proposons — on sait que, sous l'action du chlorure ferrique, le chlorhydrate de benzylhydrazine

se transforme en benzylidène-azine et hydrazine, résultant elles-mêmes de la destruction de la benzylidène-hydrazone formée en premier lieu (3) :



$$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}NH\text{-}NH^2 + O \rightarrow H^2O + C^6H^5\text{-}CH{=}N\text{-}NH^2$$

$$\begin{matrix} C^6H^5\text{-}CH{=}N\text{-}NH^2 \\ C^6H^5\text{-}CH{=}N\text{-}NH^2 \end{matrix} \rightarrow N^2H^4 + C^6H^5\text{-}CH{=}N\text{-}N{=}CH\text{-}C^6H^5$$

Il n'y a donc dans notre manière de voir aucune supposition qui doive être écartée à priori.

En tout cas, indépendamment de toute spéculation théorique, un fait frappant domine tous les autres à savoir que partant d'une pyrazoline donnée en C^n on arrive, par action de l'oxygène, à des composés basiques (aziniques ou pyrazoliniques) en C^{2n}, alors que le *nombre des atomes d'azote reste toujours le même et égal à deux*. Rien n'empêche de supposer qu'une pareille duplication puisse se répéter plusieurs fois.

Bien que dans les processus biologiques naturels n'interviennent vraisemblablement ni azines, ni pyrazolines, nous croyons cependant que le cycle des transformations successives que nous venons de décrire est susceptible d'ouvrir un nouvel aperçu sur la genèse des molécules complexes très riches en carbone, telles que celles des *albuminoïdes ou des alcaloïdes* dans lesquelles figurent toujours le même nombre d'atomes d'azote.

(Laboratoire de Chimie générale.
Faculté des Sciences de Lyon.)

(3) Wohl et Oesterlin *D. ch. G.*, 1900, t. 33, p. 2740.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 116. — Recherches sur les thiolarsénites (sulfoarsénites I. — Composés du potassium, par M. H. WÜNSCHENDORFF.

(12.4.1929.)

Les thiolarsénites (sulfoarsénites) métalliques résultent de l'union du sulfure d'arsenic III, S^3As^2, avec les sulfures métalliques.

On sait depuis longtemps que ce sulfure d'arsenic se dissout facilement dans les sulfures alcalins et alcalino-terreux; cette propriété est couramment utilisée dans l'analyse pour la séparation de l'arsenic; mais le mécanisme de la réaction, ainsi que les produits qui en résultent, ont été fort peu étudiés.

A la vérité, Berzélius (1), Bouquet et Cloez (2), Rammelsberg (3), Plattner (4), Dauber (5), Geuth (6), Taylor (7), Field (8), Uhrlaub (9), Frésenius (10), Nilson (11), Krüss (12), Weinland et Guttmann (13), Geuther (14), Preis (15), Mac Cay (16), Le Roy (17), Lauchlan (18), Rumpf (19), Sommerlad (20), Lehmann (21), etc., avaient depuis fort longtemps signalé l'existence d'un certain nombre de sulfoarsénites métalliques; mais une très grande confusion régnait tant

(1) Berzelius, *Ann. phys. chem. Pogg.*, 1826, t. **14**, p. 187.
(2) Bouquet et Cloez, *Ann. Chim. Phys.*, 1845 (3), t. **12**, p. 44.
(3) Rammelsberg, *Ann. phys. chem. Pogg.*, 1841, t. **52**, p. 239 et 1853, t. **90**, p. 40.
(4) Plattner, *Ann. phys. chem. Pogg.*, 1850, t. 80, p. 383.
(5) Dauber, *Ann. phys. chem. Pogg.*, 1854, t. **92**, p. 237.
(6) Geuth, *Am. I. Sc.*, 1857 (2), t. **23**, p. 420.
(7) Taylor, *Proc. Ac. Philad.*, 1857, p. 168.
(8) Field, *Am. I. Sc.*, 1859 (2), t. **27**, p. 52.
(9) Uhrlab, *Ann. phys. chem. Pogg.*, 1855, t. **94**, p. 117.
(10) Fresenius, *Zeit. anal. Ch.*, 1862, t. **1**, p. 192.
(11) Nilson, *J. prakt. Chem.*, 1875, (2), t. **12**, p. 295 et 1876 (2), t. **14**, p. 1-145.
(12) Nilson et Krüss, *Ann. Chem. Pharm. Lieb.*, 1884, t. **225**, p. 35.
(13) Weinland et Guttmann, *Zeit. anorg. Ch.*, 1898, t. **17**, p. 409.
(14) Gauther, *Ann. chem. Pharm. Lieb.*, 1887, t. **240**, p. 221.
(15) Preis, *Ann chem. Pharm. Lieb.*, 1890, t. **257**, p. 178.
(16) Mac Cay, *Zeit. Anal. Chem.*, 1895, t. **34**, p. 735 et *D. ch. G.*, 1899, t. **32**, p. 247 et 1901, t. **34**, p. 2166
(17) Le Roy et Mac Cay, *Chem. Zeit.*, 1891, t. **15**, p. 471.
(18) Lauchlan, *D. ch. G.*, 1901. t. **34**, p. 2166.
(19) Weinland et Rumpf, *Zeit. anorg. Ch.*, 1897, t. **14**, p. 42 et 1898, t. **17**, p. 409.
(20) Sommerlad, *Zeit. anorg. Chem.*, 1895, t. **15**, p. 173 et 1898, t. 18, p. **420**.
(21) Lehmann, *Zeit. anorg. Ch.*, 1901, t. **26**, p. 322.

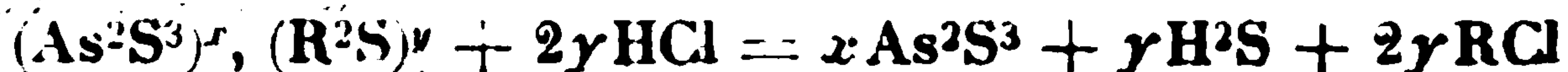
dans la description et la constitution que dans le mode d'obtention de ces diverses substances.

Je me suis proposé, en vue de mettre un peu d'ordre dans ce chaos, d'étudier tout d'abord la dissolution du sulfure d'arsenic III dans les sulfures alcalins et alcalino-terreux et de préparer ensuite une série de thiolarsénites métalliques.

Le sulfure d'arsenic, que l'on trouve dans le commerce de la droguerie, est toujours souillé d'anhydride arsénieux; les sulfures alcalins renferment des polysulfures et des thiosulfates. Désirant partir de produits chimiquement purs, pour éviter toute réaction parasite, j'ai du préparer ces sulfures et, avant de les utiliser, les soumettre à un contrôle rigoureux.

Les procédés d'analyse que j'ai employés dans l'étude des thiolarsénites sont les suivants :

Chaque fois que cela a été possible, j'ai provoqué la décomposition du thiolarsénite par l'acide chlorhydrique. La réaction peut se schématiser de la façon suivante, R représentant un métal alcalin :



$$(As^2S^3)^x, (R^2S)^y + 2yHCl = xAs^2S^3 + yH^2S + 2yRCl$$

L'hydrogène sulfuré dégagé correspond précisément au soufre du sulfure métallique. Il est facile de capter ce gaz dans une liqueur titrée d'iode, dont on détermine ensuite l'excès au moyen d'une solution titrée de thiosulfate de sodium : la quantité d'iode disparu mesure l'hydrogène sulfuré.

D'autre part, on recueille le sulfure d'arsenic que l'on pèse. La liqueur débarrassée de ce sulfure, évaporée, permet d'isoler le chlorure métallique.

Le dispositif qui m'a semblé le plus simple est le suivant. Un petit ballon, dans lequel on place un poids connu de la substance à analyser, avec 50 cc. d'eau distillée bouillie, est fermé au moyen d'un bouchon de liège portant trois ouvertures. Dans l'une de ces ouvertures, passe un tube droit allant jusqu'au fond du ballon et destiné à introduire l'acide chlorhydrique; dans l'autre, passe un deuxième tube droit, identique au précédent, allant également jusqu'au fond du matras et qui permet de faire circuler dans tout l'appareil un courant d'hydrogène pur; enfin, par la troisième ouverture, débouche un tube de dégagement, relié à un petit réfrigérant à reflux, à la suite duquel sont disposés trois laveurs : les deux premiers renferment un volume connu de solution titrée d'iode; le troisième, un volume connu de liqueur titrée d'hyposulfite de sodium, destinée à condenser les vapeurs d'iode entraînées.

On fait tout d'abord passer, pendant quelques instants, un courant lent d'hydrogène pour expulser tout l'air de l'appareil; puis, tout en maintenant ce courant gazeux, on introduit l'acide chlorhydrique; la décomposition est immédiate; elle s'effectue d'abord à froid, puis on l'achève par une ébullition de vingt minutes. L'opération terminée, on mélange les liquides des trois laveurs, et on dose l'excès d'iode. On a ainsi le soufre combiné au métal.

Le contenu du ballon, qui renferme le sulfure d'arsenic et le

chlorure métallique, est filtré à la trompe sur un creuset de Gooch séché à 105°; on lave à l'eau chaude, on sèche à 105° jusqu'à poids constant et on pèse à l'état de As^2S^3.

Quant au chlorure métallique, on en détermine le poids en évaporant au bain-marie le filtrat précédent et en pesant le résidu.

Mais dans certains cas, ce procédé ne peut être appliqué, soit que le thiolarséuite n'est pas décomposable par l'acide chlorhydrique, soit qu'il s'agisse de fixer exactement la composition du précipité jaune de sulfure d'arsenic, qui peut être As^2S^3 ou As^2S^5 ou encore un mélange des deux.

J'ai alors produit la décomposition du sulfoarsénite par le brome et l'acide azotique fumant.

Un poids connu de substance est placé dans une petite capsule; on ajoute 10 cc. d'acide azotique fumant et on recouvre avec un verre de montre. Il se produit une réaction tumultueuse. Lorsque cette réaction s'est calmée, on porte à l'ébullition : le soufre se sépare sous forme de globules. On laisse refroidir. On ajoute 10 cc. de brome; le soufre disparaît rapidement. On porte à l'ébullition pendant cinq minutes; on enlève le verre de montre et on évapore à un petit volume. Au résidu, on ajoute 5 cc. d'acide chlorhydrique et 1 cc. d'acide azotique, on évapore au bain de sable à 1 cc. On recommence une deuxième fois cette opération. On reprend par l'eau bouillante et on porte à un volume connu.

Dans cette liqueur, le soufre est dosé à l'état de sulfate de baryum; l'arsenic, à l'état de pyroarséniate de magnésium d'après la technique de Levol, en opérant dans un creuset de Gooch. Quant au métal, après élimination de l'arsenic par un courant d'hydrogène sulfuré, on le détermine sous la forme de sulfate métallique.

J'ai tout d'abord étudié la manière dont se comporte le sulfure d'arsenic en présence de solutions de sulfure de potassium.

Dans ce but, je me suis servi de liqueurs de sulfure de potassium, dont la concentration en SK^2, variait de $0^{mol},10$ à $1^{mol},0$. Ces solutions étaient de préparation récente et leur titre avait été soigneusement déterminé soit par la méthode sulfhydrométrique, soit par la méthode alcalimétrique.

Il s'agissait tout d'abord de déterminer la composition des solutions saturées de sulfure d'arsenic. A première vue le moyen le plus simple semblait devoir consister à mettre un poids connu et en excès de sulfure d'arsenic en présence d'un volume connu de la lessive alcaline; puis, après réaction, de séparer par filtration et de peser l'excès de sulfacide. Par différence, on avait la quantité de ce dernier demeuré en solution. Cette méthode n'est pas applicable dans le cas qui nous occupe, à cause des transformations qui se produisent au cours de l'opération.

Il a paru plus commode de mettre un excès de sulfure d'arsenic en contact avec un volume quelconque de la liqueur alcaline et de déterminer ensuite, après la saturation, la composition du liquide surnageant le sulfure d'arsenic restant, sans chercher à séparer ce dernier par filtration.

Si, à la température du laboratoire, au contact de l'air, et sans

précautions spéciales, on ajoute un excès de sulfure d'arsenic à de telles solutions de sulfure de potassium, qu'on agite jusqu'à saturation complète, on obtient un liquide jaune surnageant le sulfure d'arsenic non dissous, qui se sépare rapidement. Quelle que soit sa concentration primitive en SK^2, cette solution répond à la composition $As^2S^3 + 1,10\ SK^2$.

Ainsi, partant d'une lessive à $0^{mol},5$ de K^2S par litre, j'ai obtenu, en opérant sur 5 cc. de la solution saturée, les résultats suivants :

$$As^2S^3 = 0^{gr},2509 ;\ KCl = 0^{gr},1671 ;\ K^2S = 0^{gr},1234,$$

d'où :

$$As^2S^3 + 1,10\ K^2S$$

Si l'on cherche à filtrer cette liqueur saturée, le filtrat se trouble rapidement, et d'autant plus rapidement que la richesse en SK^2 est plus grande.

Il se forme un volumineux précipité brun jaunâtre, gelatineux, constituant, lorsqu'on est parti de solutions un peu concentrées, un véritable caillot, se rétractant facilement et laissant exsuder quelques gouttes d'un liquide jaune d'or.

Au bout de quelques jours, apparaît à la partie supérieure de ce fromage, une pellicule rouge sang, qui peu à peu tend à envahir toute la masse; tandis que se forme lentement, à la partie inférieure, un sédiment sablonneux rouge écarlate.

Si, dès le début on sépare ces précipités par filtration, les liqueurs filtrées se troublent immédiatement pour donner naissance à un nouveau dépôt.

Les mêmes phénomènes se produisent, si l'on opère à l'abri de l'air, dans une atmosphère d'hydrogène.

Dans le but de déterminer sa composition, ce *précipité bran jaunâtre géiatineux* a été séparé, dès son apparition, par filtration rapide à la trompe sur une plaque de porcelaine perforée. On l'a essoré aussi rapidement que possible sur disque poreux.

Le produit brun, ainsi obtenu, se redissout très facilement dans l'eau, en donnant une liqueur rouge sang, à réaction neutre, coagulable par l'alcool fort, décomposable par les acides. Il correspond à la formule $As^4S^7K^2$, nH^2O ou $(2As^2S^3.K^2S,\ nH^2O)$. Deux analyses ont donné les résultats suivants :

1° Subst., $0^{gr},2375$; $As^2O^7Mg^2$, $0^{gr},1835$; $BaSO^4$, $0^{gr},4844$: d'où : As 0/0, 37,29; S 0/0, 28,01. — $\frac{As}{S} = 1,331$.

2° Subst., $0^{gr},4741$; $As^2O^7Mg^2$, $0^{gr},4335$; $BaSO^4$, $1^{gr},1457$; d'où As 0/0, 44,14; S 0/0, 33,19. — $\frac{As}{S} = 1.329$. — Calculé pour $AS^4S^7K^2$. nH^2O : $\frac{As}{S} = 1,335$.

Cette même substance, desséchée à l'étuve à $+ 100°$ ou dans le vide, devient complètement insoluble dans l'eau et subit de la part de cet agent une décomposition, qui se traduit par un lent dégagement d'hydrogène sulfuré et l'apparition de petits grains sablon-

neux, rouges. Elle se dissout dans les lessives alcalines concentrées ; elle n'est décomposée ni par l'acide chlorhydrïque, ni par l'acide sulfurique ; mais l'acide azotique l'attaque vivement avec dégagement abondant de vapeurs nitreuses.

Au cours de la filtration du précipité précédent, on a reçu directement dans l'acide chlorhydrique étendu un certain volume du filtrat. On a trouvé :

As^2S^3, 0gr2173 ; KCl, 0gr2195 ; par conséquent : K^2S, 0gr,1622 ; d'où $\frac{As^2S^3}{K^2S} = 1,34$.

ce qui correspond sensiblement à : $3\,As^2S^3 + 5\,K^2S$.

Etant donnée la composition de la liqueur primitive, qui avait une constitution voisine de $As^2S^3 + K^2S$, on peut admettre que la réaction suivante a eu lieu :



$$7\,(As^2S^3, K^2S) = 2\,(As^2S^3, K^2S) + 3\,As^2S^3, 5K^2S$$

Après une quinzaine de jours, le sédiment sablonneux rouge, qui se forme à la partie inférieure du fromage, avait augmenté considérablement de volume. On a donc pu le séparer, l'essorer et le sécher dans le vide. Cette substance est absolument insoluble dans l'eau ; l'acide chlorhydrique bouillant l'attaque à peine ; elle répond à la formule $As^3S^5K + 1,5\,H^2O$. L'analyse a donné les résultats suivants :

Subst., 1gr,6336 ; $As^2O^7Mg^2$, 1gr,6774 ; $BaSO^4$, 4gr,1244 ; K^2SO^4, 0gr,2948. — Trouvé : As 0/0, 49,57 ; S 0/0 34,68 ; K 0/0, 8,09. — Calculé pour $As^3S^5K + 1,5\,H^2O$: As 0/0, 49,82 ; S 0/0, 35,52 ; K 0/0, 8,66.

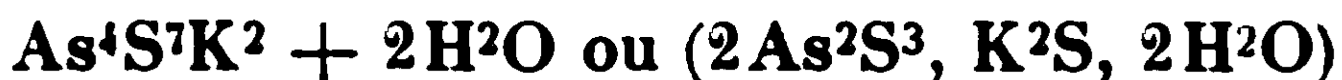
A chaud, le sulfure de potassium dissout très rapidement de grandes quantités de sulfure d'arsenic. A la température de 100°, la liqueur saturée a une composition exprimée par $As^2S^3 + 0,97\,K^2S$, soit sensiblement AsS^2K ou As^2S^3, K^2S.

Avec des dissolutions de concentrations différentes, on a obtenu :

1° As^2S^3, 0gr,1623 ; KCl, 0gr,094 ; K^2S, 0gr,0694. Soit : $As^2S^3 + 0,96\,K^2S$.

2° As^2S^3, 0gr,5560 ; KCl, 0gr,3279 ; K^2S, 0gr,0242. Soit : $As^2S^3 + 0,97\,K^2S$.

Lorsqu'on maintient pendant plusieurs heures à la température de 100°, en présence de cette liqueur saturée, un excès de sulfure d'arsenic, cet excès se transforme lentement en *petites aiguilles rougeâtres* de formule :



$$As^4S^7K^2 + 2H^2O \text{ ou } (2As^2S^3, K^2S, 2H^2O)$$

1° Subst., 0gr,2085 ; $As^2O^7Mg^2$, 0,2028 ; $BaSO^4$, 0gr,5338 ; K^2SO^4, 0gr,0569 ; H^2O, 0gr,0117. — Trouvé : As 0/0, 46,95 ; S 0/0, 35,17 ; K 0/0, 12,24 ; H^2O 0/0, 5,61.

2° Subst., 0gr,8572 ; $As^2O^7Mg^2$, 0gr,8372 ; $BaSO^4$, 2gr,1851. — Trouvé : As 0/0, 47,15 ; S 0/0, 35,02.

3° Subst., 0gr,7525, $As^2O^7Mg^2$, 0gr,7295 ; Trouvé : As 0/0, 46.80. — Calculé pour $As^4S^7K^2 + 2H^2O$: As 0/0, 46,95 ; S 0/0, 35,15 ; K 0/0, 12,25 ; H^2O 0/0, 5,64.

Cette même solution saturée, séparée par filtration à la même température, de l'excès de sulfure d'arsenic, et abandonnée à un refroidissement très lent, laisse déposer, vers 60-65° un précipité rouge cristallin de même composition que le précédent. Si, au contraire, le refroidissement est rapide, le même thiolarsénite se forme, mais il est cette fois à l'état colloïdal, comme celui que l'on observe dans les solutions saturées à froid.

La solution saturée à chaud, de couleur jaune d'or, versée chaude dans un grand excès d'alcool bouillant, donne instantanément un *précipité rouge vermillon sablonneux* répondant à la formule $As^3S^5K + 1,5\,H^2O$ (ou $3\,As^2S^3, K^2S, 3H^2O$). Le précipité recueilli sur filtre, a été lavé à l'alcool bouillant, essoré et desséché dans le vide :

1° Subst., 1gr,0128 ; $As^2O^7Mg^2$, 1gr,0412 ; $BaSO^4$, 2gr,6180 ; K^2SO^4, 0gr,1910, H^2O, 0gr,6032. — Trouvé : As 0/0, 49,62 ; S 0/0, 35,51 ; K 0/0, 8,46 ; H^2O 0/0, 5,95.

2° Subst., 0gr,4801 ; $As^2O^7Mg^2$, 0gr,7704 ; $BaSO^4$, 1gr,1174 ; K^2SO^4, 0gr,0828. — Trouvé : As 0/0, 49,62 ; S 0/0, 35,69 ; K 0/0, 8,64.

3° Subst., 0gr,7463 ; $As^2O^7Mg^2$, 0gr,7704 ; $BaSO^4$, 1gr,9282. — Trouvé : As 0/0, 49,82 ; S 0/0, 35,49. — Calculé pour $As^3S^5K + 1,5\,H^2O$: As 0/0, 49,82 ; S 0/0, 35,52 ; K 0/0, 8,66 ; H^2O 0/0, 5,99.

Ce thiolarsénite a donc la même constitution que celui qui se forme lentement à froid au fond des solutions saturées.

Nous avons vu qu'en raison de la solubilité du sulfure d'arsenic dans les solutions de sulfure de potassium, il est aisé de préparer à froid une liqueur correspondant à $As^2S^3 + K^2S$.

Une telle solution, évaporée à l'étuve réglée au voisinage de 100°, laisse déposer, à partir d'une certaine concentration, de petits *cristaux rhombiques rouges*, constitués par du *métathiolarsénite de potassium* : AsS^2K (ou As^2S^3, K^2S). On a pu, en effet, séparer très rapidement ces cristaux, les laver avec le minimum d'eau, les essorer et les sécher dans le vide. Ces cristaux sont très solubles dans l'eau, donnant une liqueur fortement alcaline et qui se trouble rapidement. Ils sont décomposés par l'acide chlorhydrique, avec séparation de sulfure d'arsenic, non pas jaune serin, mais jaune rougeâtre ; après une longue ébullition, le sulfure précipité prend sa couleur habituelle.

L'analyse m'a donné les résultats suivants :

1° Subst., 1gr,095 ; $As^2O^7Mg^2$, 0gr,9556 ; $BaSO^4$, 2gr,8622. — Trouvé : As 0/0, 42,20 ; S 0/0, 35,84.

2° Subst., 0gr,9798 ; As^2S^3, 0gr,6764 ; $BaSO^4$, 2gr,6126 ; K^2SO^4, 0gr,4752. — Trouvé : As 0/0, 42,09 ; S 0/0,35,90 ; K 0/0, 21,78.

3° Subst., 0gr,8857 ; As^2S^3, 0gr,6130 ; $BaSO^4$, 2gr,318 ; K^2SO^4, 0gr,4296.

— Trouvé : As 0/0, 42,20 ; S 0/0, 35,88 ; K 0/0, 21,80. — Calculé pour AsS^2K : As 0/0, 42,13 ; S 0/0, 35,96 ; K 0/0, 21,91.

Le même composé peut être obtenu par fusion d'un mélange équimoléculaire de As^2S^3 et K^2S.

En reprenant rapidement le fusum refroidi par de l'eau chaude, il reste au fond du verre de nombreux cristaux prismatiques rouge brun, qu'il faut essorer très rapidement, car ils ont grande tendance à se dissoudre.

Ces cristaux sont constitués par AsS^2K (ou As^2S^3,K^2S).

Subst., $0^{gr},9704$; As^2S^3, $0^{gr},6690$; H^2S, $0^{gr},0928$; KCl, $0^{gr},4076$. — Trouvé : As^2S^3 0/0, 68,92 ; K^2S 0/0, 31,03. — Calculé pour AsS^2K : As^2S^3 0/0, 69,06 ; K^2S 0/0, 30,93.

J'ai également obtenu par fusion de mélanges de As^2S^3 et de K^2S, en proportions calculées, les deux sels précédemment signalés : $As^3S^5K + 1,5H^2O$ et $As^4S^7K^2 + 2\ H^2O$.

Pour le premier, l'analyse a donné les résultats suivants :

1° Subst., $0^{gr},7675$; $As^2O^7Mg^2$, $0^{gr},7960$; $BaSO^4$, $2^{gr},0498$. — Trouvé : As 0/0, 50,06 ; S 0/0, 36,65.

2° Subst.. $0^{gr},2535$; As^2S^3, $0^{gr},2057$; $BaSO^4$, $0^{gr},6702$: K^2SO^4, $0^{gr},0474$. — Trouvé : As 0/0, 49,44 ; S 0/0 35,84 ; K 0/0, 8.73.

Pour le second :

Subst., $0^{gr},5801$; $As^2O^7Mg^2$, $0^{gr},5612$; $BaSO^4$, $1^{gr},4827$. — Trouvé : As 0/0, 46,94 ; S 0/0, 35,11.

La liqueur alcoolique, dans laquelle s'était produit $As^3S^5K + 1,5\ H^2O$, présentait une coloration jaune. Je l'ai évaporée sous pression réduite, à faible température, jusqu'à quelques centimètres cubes, puis placée sous la cloche de l'exsiccateur à acide sulfurique. Il s'est formé un dépôt assez abondant, coloré en jaune orange. Examinée au microscope, cette matière s'est montrée composée d'un mélange d'écailles jaunes, de petits prismes, les uns incolores, les autres colorés en jaune. N'ayant pu en effectuer la séparation, je n'ai pu en déterminer la constitution. L'odeur de ce résidu était repoussante, rappelant celle du cacodyle.

L'étude préliminaire de la dissolution saturée du sulfure d'arsenic dans le sulfure de potassium laisse supposer l'existence des orthothiolarsénite et pyrothiolarsénite de potassium. Malgré toutes les précautions prises, il m'a été impossible de préparer ces composés. Quelle que soit la méthode suivie, évaporation par la chaleur au bain-marie, évaporation dans le vide, congélation par le froid, je n'ai pu éviter la décomposition de ces sels : il y a séparation d'*arsenic métalloïdique* et formation de gros cristaux d'*orthothiolarséniate de potassium* $AsS^4K^3 + H^2O$ (ou $As^2S^5,3\ K^2S.2\ H^2O$).

Dans tous les cas, on obtient par évaporation une liqueur jaune qui, pour une certaine concentration, se prend en gelée et se colore rapidement en brun. On reprend par de l'eau ; le précipité brun reste sur le filtre ; la solution filtrée colorée en jaune, évaporée, laisse déposer de longs prismes quadrangulaires, déliquescents,

correspondant à la formule $As^4K^3 + H^2O$, comme le montrent les analyses suivantes :

1° Subst., 0gr,8020; $As^2O^7Mg^2$, 0gr,3677; $BaSO^4$, 2gr,2099; K^2SO^4, 0gr,6193. — Trsuvé : As 0/0, 22,13; S 0/0, 37,98, K 0/0, 34,63.

2° Subst., 0gr,7461; $As^2O^7Mg^2$, 0gr,3420; $BaSO^4$, 2gr,0577. — Trouvé : As 0/0, 22,11; S 0/0, 37,89. — Calculé pour $AsS^4K^3 + H^2O$: As 0/0, 22,14; S 0/0. 37,89; K 0/0, 34,65; H^2O 0/0, 5,31.

Le précipité est constitué par de l'arsenic métalloïdique. L'analyse a donné les résultats suivants :

1° Subst., 0gr,8032; $As^2O^7Mg^2$, 1gr,6076; $BaSO^4$, 0gr,1624. — Trouvé : As 0/0, 96,61; S 0/0, 2,77.

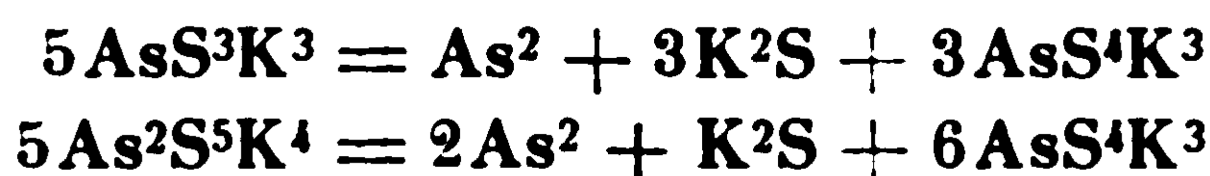
2° Subst., 1gr,2520; $BaSO^4$, 0gr,2278. — Trouvé : S 0/0, 2,49.

De ce qui précède, il semblait que l'on se trouvait, non pas en présence d'arsenic métalloïdique, mais bien d'un sous-sulfure d'arsenic, analogue à ceux que Berzélius croyait avoir isolés. Il était intéressant d'élucider ce point. Dans ce but, le produit brun a été soumis à un lavage très prolongé au sulfure de carbone. J'ai alors obtenu :

Subst., 0gr,9532; $As^2O^7Mg^2$, 1gr,9512; $BaSO^4$, 0gr,0776. — Trouvé : As 0/0, 98,84; S 0/0, 1,12.

Le sulfure de carbone a donc enlevé une certaine quantité de soufre; mais, malgré des lavages abondants, a été impuissant à l'entraîner complètement. Néanmoins, de ce fait même que ce solvant avait fait diminuer la proportion du soufre, il était permis de conclure que le produit brun était bien de l'arsenic métalloïdique.

Les réactions qui lui donnent naissance, suivant que l'on part de l'ortho- ou du pyrothiolarsénite, peuvent s'écrire sous les formes suivantes :



$$5AsS^3K^3 = As^2 + 3K^2S + 3AsS^4K^3$$
$$5As^2S^5K^4 = 2As^2 + K^2S + 6AsS^4K^3$$

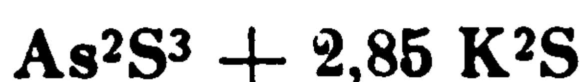
Des expériences précédentes, il résulte donc que l'on ne peut préparer par les méthodes habituelles ni l'ortho, ni le pyrosulfarsénite de potassium.

Toutefois, en réalisant des solutions concentrées de composition $As^2S^3 + 2K^2S$ et $As^2S^3 + 3K^2S$, en opérant dans un mélange eutectique de glace et de sel marin, puis ajoutant avec beaucoup de précaution de l'alcool fort, préalablement refroidi à la même température, on arrive à séparer ainsi au fond des éprouvettes une *huile jaune*, *très dense*, refusant de cristalliser, mais qui se décompose très facilement sous la plus légère influence, en donnant un magma noirâtre constitué par de l'arsenic et de l'ortho-sulfarséniate.

Une certaine quantité de cette huile a été prélevée avec précaution et versée dans une solution d'acide chlorhydrique. On a obtenu :

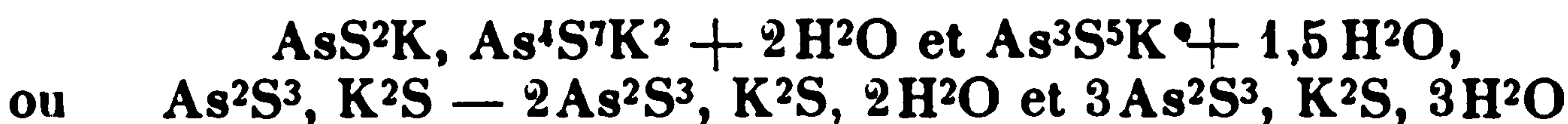
As^2S^3, 1gr,4002; K^2SO^4, 2gr,8236, ce qui donne : K^2S, 1gr,7902

Cette huile répond donc à la composition :



$$As^2S^3 + 2,85\ K^2S$$

En résumé, on obtient avec le sulfure de potassium la série de composés suivants :



$$AsS^2K,\ As^4S^7K^2 + 2H^2O \text{ et } As^3S^5K^* + 1,5\,H^2O,$$

ou $$As^2S^3,\ K^2S - 2As^2S^3,\ K^2S,\ 2H^2O \text{ et } 3As^2S^3,\ K^2S,\ 3H^2O$$

Les composés AsS^3K^3 et $As^2S^5K^4$, que l'on s'attendait à obtenir, n'ont pu être préparés à l'état cristallisé : il y a décomposition en arsenic brun et orthosulfoarséniate As^4K^3.

N° 117. — Recherches sur les thiolarsénites (sulfoarsénites). II — Composés du sodium et de l'ammonium, par M. H. WUNSCHENDORFF.

(23.5.1929.)

Dans la note précédente, j'ai indiqué les composés formés par le sulfure d'arsenic III avec le sulfure de potassium; j'ai décrit les conditions dans lesquelles il était possible de réaliser ces combinaisons ainsi que les méthodes analytiques suivies pour déterminer leur constitution.

La dissolution de sulfure de sodium SNa^2 se comporte vis-à-vis du sulfure d'arsenic III exactement comme la solution de sulfure de potassium SK^2, ce qui était à prévoir.

A chaud, à une température voisine de 100°, quelle que soit la concentration de la lessive alcaline, la solution saturée, de couleur rouge orangé, a toujours une composition voisine de celle du métasulfoarsénite AS^2Na (ou As^2S^3, SNa^2).

Avec une liqueur sensiblement normale de SNa^2, j'ai obtenu, en partant de 5 cc. environ de la solution saturée à 100°, les résultats suivants :

1°. — As^2S^3, 0gr,4130; Na^2SO^4, 0gr,2367; SNa^2, 0gr,1300; d'où $\frac{As^2S^3}{SNa^2} = 3,17$.

2°. — As^2S^3, 0gr,5060; Na^2SO^4, 0gr,2877; SNa^2, 0gr,1580; d'où : $\frac{As^2S^3}{SNa^2} = 3,20$.

3°. — As^2S^3, 0gr,6070; Na^2SO^4, 0gr,3495; SNa^2, 0gr,1920; d'où : $\frac{As^2S^2}{SNa^2} = 3,16$.

4°. — $As^2O^7Mg^2$, 0gr,6539; $BaSO^4$, 2gr,1440; As, 0gr,3164 ; S, 0gr,2763; d'où : $\frac{S}{As} = 0,87$.

A froid, à la température du laboratoire, soit 18°, la dissolution

est plus lente; néanmmoins, la saturation obtenue, la solution présente une composition voisine de la précédente.

1°. — As^2S^3, 0gr,4280; Na^2SO^4, 0gr,2512; SNa^2, 0gr,1380; d'où $\frac{As^2S^3}{Na^2S} = 3,10$.

2°. — As^2S^3, 0gr,3925; Na^2SO^4, 0gr,2281; SNa^2, 0gr,1253; d'où $\frac{As^2S^3}{SNa^2} = 3,13$.

3°. — As^2S^3, 0gr,4174; Na^2SO^4, 0gr,2434; SNa^2, 0gr,1337; d'où $\frac{As^2S^3}{SNa^2} = 3,12$.

La proportion de sulfure d'arsenic, qui se dissout, est donc à chaud légèrement supérieure, à froid légèrement inférieure, à celle qui correspond au métasulfoarsénite, pour lequel on a : $\frac{As^2S^3}{SNa^2} = 3,15$ et $\frac{S}{As} = 0,85$.

Ces liqueurs saturées, filtrées et abandonnées à elles-mêmes, se troublent rapidement et deviennent le siège de transformations chimiques exactement superposables à celles que nous avons observées avec le sulfure de potassium.

Un volumineux *précipité*, *gélatineux*, *rouge orangé* se produit, en même temps qu'apparaît, à la partie inférieure du coagulum, un deuxième *précipité granuleux*, *rouge cinabre*, peu abondant au début, mais, dans la suite, envahissant progressivement toute la masse.

Comme précédemment, il a été possible de séparer ces deux composés.

Le premier, amorphe, se redissout très facilement dans l'eau, tant qu'il est encore humide; on obtient ainsi une liqueur rouge sang, que coagule l'alcool fort, employé en léger excès. Desséché dans le vide sulfurique, ou à l'étuve à + 100°, il devient complètement insoluble dans l'eau; mais, par un long contact avec ce solvant, il se produit un dégagement très lent d'hydrogène sulfuré, en même temps que se forment des *grains sablonneux rouge cinabre*.

L'analyse de cette substance a fourni les résultats suivants :

Subst., 0gr,7452 ; $As^2O^7Mg^2$, 0gr,7902 ; $BaSO^4$, 2gr,0934; d'où $\frac{As}{S} = 1,329$. — Calculé pour $As^4S^7Na^2 + nH^2O$ (ou $2As^2S^3$, Na^2S, nH^2O), $\frac{As}{S} = 1,335$.

La liqueur surnageant ce précipité répond à $As^2S^5Na^4$ (ou As^2S^3, $2SNa^2$). Décomposée par l'acide chlorhydrique, on trouve As^2S^3, 0gr,1811; NaCl, 0gr,1730; SNa^2, 0gr1153; d'où : $\frac{As^2S^3}{SNa^2} = 1,57$.

Le deuxième composé, rouge, granuleux, est complètement insoluble dans l'eau; il est à peine attaqué par l'acide chlorhydrique

même bouillant; il se dissout, au contraire, très rapidement dans les lessives alcalines.

L'analyse lui assigne la formule $As^3S^5Na + 3H^2O$:

1° — Subst., 0gr,9321; $As^2O^7Mg^2$, 0gr,9396; $BaSO^4$, 2gr,3583; Na^2SO^4, 0gr,1432. — Trouvé : As 0/0, 48,65; S 0/0, 34,68; Na 0/0, 4,97.

2° — Subst., 0gr,6844; $As^2O^7Mg^2$, 0gr,6902; $BaSO^4$, 1gr,7315. — Trouvé : As 0/0, 48,68; S 0/0, 31,67. — Calculé pour $As^3S^5Na + 3H^2O$: As 0/0, 48,65; S 0/0, 34,69; Na 0/0, 4,97; H^2O 0/0, 11,68.

Il a été possible de préparer ces deux composés à l'état cristallisé.

La dissolution saturée à chaud, maintenue plusieurs heures à la température de 100°, en présence d'un léger excès de sulfure d'arsenic, donne de nombreux *cristaux prismatiques brunâtres*, qui prennent naissance au détriment du sulfure d'arsenic non dissout. Ces cristaux correspondent à $As^4S^7Na^2 + 2H^2O$.

1° — Subst., 0gr,6775; $As^2O^7Mg^2$, 0gr,6940; $BaSO^4$, 1gr,8255; Na^2SO^4, 0gr,8255. — Trsuvé : As 0/0, 48,97; S 0/0, 37,01; Na 0/0, 7,36.

2° — Subst., 0gr,6250; $As^2O^7Mg^2$, 0gr,6403; $BaSO^4$, 1gr,6843; Na^2SO^4 0gr,1460. — Trouvé : As 0/0, 49,44; S 0/0, 37,02; Na 0/0, 7,53. — Calculé pour $As^4S^7Na^2 + 2H^2O$: As 0/0, 49,45; S 0/0, 37,02; Na 0/0, 7,58; H^2O 0/0, 5,94.

La même liqueur saturée, versée chaude dans un grand excès d'alcool bouillant, laisse déposer le composé $As^3S^5Na + 3H^2O$, sous la forme de *cristaux sphériques, brun kermès*, qui, lavés à l'alcool, essorés et desséchés, ont donné à l'analyse les résultats suivants :

Subst., 0gr,8252; $As^2O^7Mg^2$, 0gr,8313; $BaSO^4$, 2gr,0836. — Trouvé : As 0/0, 48,63; S 0/0, 34,67.

Ce qui correspond bien à $As^3S^5Na + 3H^2O$.

La liqueur hydroalcoolique, dans laquelle a pris naissance ce composé, évaporée au bain-marie, laisse un résidu, formé d'assez volumineux *cristaux, mûriformes, rougeâtres*, qui ont pour formule.

$As^3S^7Na^3 + 5{,}5H^2O$ (ou $2As^2S^3$, As^2S^5, $3Na^2S$, $11H^2O$)

Subst., 0gr,7410; $As^2O^7Mg^2$, 0gr,5617; $BaSO^4$, 1gr,9707; Na^2SO^4, 0gr,2465. — Trouvé : As 0/0, 36,58; S 0/0, 36,53; Na 0/0, 10,77. — Calculé pour $As^3S^7Na^3 + 5{,}5H^2O$: As 0/0, 36,60; S 0/0, 36,54; Na 0/0, 10,74; H^2O 0/0, 16,11.

Nous venons de voir que la solution saturée à chaud dissout une quantité de As^2S^3 légèrement supérieure à celle qui correspond au métathiolarsénite. Il est donc possible de réaliser une solution renfermant ce sel. Si l'on maintient à 80° une telle dissolution, lorsque la masse est devenue sirupeuse, il se produit une cristallisation très abondante de petits *cristaux brun sale, prismatiques*, se laissant séparer facilement, très solubles dans l'eau, mais éprouvant dans ce solvant une rapide décomposition avec formation de $As^4S^7Na^2$. Ces cristaux prismatiques, essorés, correspondent à AsS^2Na :

1° — Subst., 0gr,8495; As^2S^3, 0gr,6128; $BaSO^4$, 2gr,460; Na^2SO^4, 0gr,3700. — Trouvé : As 0/0, 46,14; S 0/0, 39,70; Na 0/0, 14,11.

2° — Subst., 0gr,9968; As^2S^3, 0gr,7560; $BaSO^4$, 2gr,8592; Na^2SO^4 0gr,4352. — Trouvé : As 0/0, 46,25; S 0/0, 39,32; Na 0/0, 14,14.

3°. — Subst., 0gr,7642; As^2S^3, 0gr,5807; $BaSO^4$, 2gr,1970; Na^2SO^4, 0gr,3363. — Trouvé : As 0/0, 46,33; S 0/0, 39,12; Na 0/0 14.26.

4°. — Subst., 1gr,1794; $As^2O^7Mg^2$, 1gr,1386; $BaSO^4$, 1gr,3680. — Trouvé : As 0/0, 46,34 ; S 0/0, 39,14. — Calculé pour AsS^3Na As 0/0, 46,29; S 0/0, 39,51 ; Na 0/0, 14,20.

D'après ce qui précède, ou peut réaliser des solutions dont les compositions sont représentées respectivement par As^2S^3, 2 SNa^2 et As^2S^3, 3 SNa^2. L'évaporation à chaud de telles dissolutions, sans précautions spéciales, donne lieu à un dépôt noir adhérent à la capsule où se fait l'évaporation; la teinte de la liqueur s'éclaircit : d'orangée elle devient jaune claire. Par refroidissement, il se dépose de gros *cristaux prismatiques obliques*, *soyeux*, *jaunes* d'ortho-sulfoarséniate de sodium $AsS^4Na^3 + 8H^2O$.

Subst., 0gr,5579 ; $As^2O^7Mg^2$, 0gr,2085 ; $BaSO^4$, 1gr,2511 ; NaCl, 0gr,2351 ; H^2O, 0gr,1930. — Trouvé : As 0/0, 18,04 ; S 0/0, 30,79 ; Na 0/0, 16,52; H^2O 0/0, 34,59. — Calculé pour $AsS^4Na^3 + 8H^2O$: As 0/0, 18,00; S 0/0, 30.81 ; Na 0/0, 16,58; H^2O 0/0, 34,61.

L'évaporation dans le vide sulfurique ou à chaud dans une atmosphère inerte, d'hydrogène ou d'azote, ne donne pas de résultats meilleurs.

En préparant à basse température des solutions correspondant à As^2S^3, 3 Na^2S ou As^2S^3, 2 Na^2S, plaçant les liqueurs jaunes ainsi obtenues dans un mélange eutectique de glace et de sel marin, par addition ménagée, mais en excès, d'alcool à 95°, lui-même refroidi à la même température, il se sépare une huile jaune, très dense, puis, au bout d'un temps assez long, il y a formation, sur les parois de l'éprouvette, de très petits *cristaux jaunes*, *rhombiques*, *mâclés sous la forme de bipyramides*, que l'on peut séparer, mais qu'il est impossible d'essorer tant ils sont instables; la décomposition est très rapide; ils *brunissent* et se transforment en ortho sulfoarséniate de sodium avec séparation d'*arsenic brun*; on se trouve en présence d'une réaction absolument identique à celle que nous avons déjà observée à propos des composés correspondants du potassium. Une analyse sommaire de ces cristaux a donné :

As^3S^3, 0gr,3890; NaCl, 0gr,5577; Na^2S, 0gr,3719; d'où : $\frac{As^2S^3}{SNa^2} = 1,045$

— Calculé pour As^2S^3, $3Na^2S$: $\frac{As^2S^3}{SNa^2} = 1,05$.

Quant à la liqueur huileuse, dans laquelle ont pris naissance ces cristaux, elle a sensiblement pour composition As^2S^3, 2,5 SNa^2 :

As^2S^3, 1gr, 0219; NaCl, 1gr,1885; SNa^2, 0gr,7923; d'où : $\frac{As^2S^3}{SNa^2} = 1,29$

L'existence, éphémère il est vrai, de l'orthosulfoarsénite cristallisé, laissait espérer qu'il serait probablement possible de préparer

aussi le pyrosulfoarsénite. On peut en effet arriver à ce résultat, en opérant de la façon suivante ; une solution de sulfure de sodium est saturée à basse température par un excès de sulfure d'arsenic. On laisse en contact, dans le mélange de glace et de sel marin, pendant deux jours. On liltre à la même température. Le filtrat, maintenu froid, est additionné d'alcool, refroidi à la même température, et employé par portions ménagées. Il se forme lentement un *précipité jaune orangé foncé*, constitué par de très *petits prismes enchevêtrés*. Ces cristaux se décomposent avec une grande rapidité en arsenic brun et orthosulfoarséniate. L'analyse a donné :

1°. — Subst., 0gr,3867 ; As^2S^3, 0gr,3867 ; Na^2SO^4, 0gr,4460. — Trouvé : As 0/0, 35,73 ; Na 0/0, 21,88.
2°. — Subst., 0gr,2487 ; $BaSO^4$, 0gr,6907. — Trouvé : S 0/0, 38,07. — Calculé pour $As^2S^5Na^4 + H^2O$: As 0/0, 35,71 ; S 0/0, 38,09 ; Na 0/0, 21,90 ; H^2O 0/0, 4,29.

Enfin, les trois composés précédemment signalés : $As^4S^7Na^2 + 2 H^2O$, $As^3S^5Na + 3 H^2O$, et AsS^2Na ont été préparés par fusion, en partant de proportions exactement calculées de sulfure de sodium et de sulfure d'arsenic. On a trouvé :

1°. — Pour le premier :

Subst., 0gr,6250 ; $As^2O^7Mg^2$, 0gr,6400 ; $BaSO^4$, 1gr,6834 ; Na^2SO^4, 0gr,1458. — Trouvé : As 0/0, 49,44 ; S 0/0, 36,99 ; Na 0/0, 7,58.

2°. — Pour le second :

Subst., 0gr,7211 ; $As^2O^7Mg^2$, 0gr,7262 ; $BaSO^4$. 1gr,8241 ; Na^2SO^4, 0gr,1105. — Trouvé : As 0/0 48,60 ; S 0/0, 34,67 ; Na 0/0, 4,95.

3°. — Pour le dernier :

Subst., 0gr,5484 ; $As^2O^7Mg^2$, 0gr,5250 ; $BaSO^4$, 1gr,5800 ; Na^2SO^4 0gr,2406. — Trouvé : As 0/0, 46,20 ; S 0/0, 39,49 ; Na 0/0, 14,21.

Le sulfure d'arsenic III fournit donc, avec le sulfure de sodium les composés suivants :
$As^3S^5Na + 3 H^2O$; $As^4S^7Na^2 + 2 H^2O$; AsS^2Na ; $As^2S^5Na^4$ et AsS^3Na^3, ces deux derniers instables dans les conditions habituelles, les trois premiers étant au contraire parfaitement stables dans ces mêmes conditions.

Les solutions de sulfure d'ammonium, employées aux mêmes concentrations, que celles des sulfures de potassium et de sodium, dissolvent des proportions bien moindres de sulfure d'arsenic que les lessives des deux sutres sulfures alcalins. Tandis que, avec ces dernières, la solution saturée répond à la formation d'un métathiolarsénite, avec le sulfure d'ammonium, au contraire, la quantité de sulfure d'arsenic entré en dissolution est toujours voisine, sinon inférieure, à celle qui correspond à la formation du pyrothiolarsénite.
A froid, après un contact de plusieurs jours, la solution saturée a donné :

1°. As^2S^3, 0gr,1838 : NH^4Cl, 0gr,4565 : $S(NH^4)^2$, 0gr,2904 : d'où $\frac{As^2S^3}{S(NH^4)^2} = 1,665$.

2°. — As^2S^3, 0gr,5702; NH^4Cl, 0gr,5457; $S(NH^4)^2$, 0gr,3468 : d'où $\frac{As^2S^3}{S(NH^4)^2} = 1,644$, ce qui correspond sensiblement à As^2S^3, 2, $2(NH^4)^2S$ $\left(\frac{As^2S^3}{(NH^4)^2S} = 1,644\right)$.

A une température de 50° à 60°, en tubes scellés, on a trouvé pour la liqueur saturée :

As^2S^3, 0gr,6421 : NH^4Cl, 0gr,5584 : $(NH^4)^2S$, 0gr,3548 ; d'où : $\frac{As^2S^3}{S(NH^4)^2} =$ 1,81, composition voisine de As^2S^3, $2(NH^4)^2S$, pour laquelle on a $\frac{As^2S^3}{S(NH^4)^2} = 1,81$.

En faisant agir, à la température ordinaire, dans un flacon bouché à l'émeri, une solution concentrée de sulfure d'ammonium sur un excès de sulfure d'arsenic, de façon que ces deux corps soient entre eux dans les proportions de 1 mol. de As^2S^3 pour 1mol.,5 de $(NH^4)^2S$, on voit, au bout de quelque temps, l'excès de sulfure d'arsenic changer de couleur, puis se transformer peu à peu en *petites aiguilles jaunes, très brillantes*, formant bientôt une masse compacte. Sous l'influence de la moindre élévation de température, en plongeant, par exemple, le flacon dans de l'eau chaude, ou encore sous l'influence d'une dilution un peu forte, en ajoutant un grand excès d'eau, ces *cristaux jaunes* se transforment instantanément en *aiguilles cristallines rouges*.

Les cristaux jaunes, très instables, très difficiles à séparer, à laver et à essorer, correspondent à AsS^2NH^4 ; on a, en effet, obtenu :

As^2S^3, 0gr,7921 ; NH^4Cl, 0gr,3445 ; $(NH^4)^2S$, 0gr,2189 ; d'où : $\frac{As^2S^3}{S(NH^4)^2} =$ 3,60. — Pour AsS^2NH^4, on a : $\frac{As^2S^3}{S(NH^4)^2} = 3,61$.

Les cristaux rouges, beaucoup plus stables, ont pu être lavés et essorés. Ils répondent à $As^4S^7(NH^4)^2$. L'analyse a donné les résultats suivants :

Subst., 0gr,5204 ; $As^2O^7Mg^2$, 0gr,5768 ; $BaSO^4$, 1gr,5167 : $(NH^4)^2SO^4$, 0gr,1224. — Trouvé : As 0/0, 53,44 ; S 0/0, 39,96 ; NH^4 0/0, 6,41. Calculé pour $As^4S^7(NH^4)^2$: As 0/0, 53,51 ; S 0/0, 40,06 ; NH^4 0/0, 6,42.

Quant aux pyro et orthothiolarsénites d'ammonium, ils sont encore plus instables que les sels correspondants du potassium.

Les sels, que divers auteurs ont signalés comme correspondants aux pyro et orthosulfoarsénites, sont très probablement des mélanges de $(NH^4)^3AsO^3S$ et NH^4HAsO^3S.

En résumé, avec le sulfure d'ammonium, je n'ai pu obtenir que deux composés définis dont l'un instable : AsS^2NH^4 [ou As^2S^3, $(NH^4)^2S$] et $As^4S^7(NH^4)^2$ [ou $2\,As^2S^3$, $(NH^4)^2S$].

N° 118. — Recherches sur les thiolarsénites (sulfoarsénites). III. — Composés alcalino-terreux, par M. H. WUNSCHENDORFF.

(30.5.1929.)

Les thiolarsénites alcalino-terreux peuvent se préparer, comme les thiolarsénites alcalins (1), par action directe du sulfure d'arsenic III sur les sulfures métalliques dissous.

La préparation à l'état de pureté des sulfures alcalino-terreux est un problème fort délicat. J'ai employé des solutions préparées au moment du besoin. Une solution de l'hydroxyde alcalino-terreux, à titre connu, est saturée d'hydrogène sulfuré; on obtient ainsi une solution d'un sulfhydrate alcalino-terreux. A ce liquide, on ajoute égal volume de la solution primitive d'hydroxyde alcalino-terreux; on a ainsi des solutions de sulfures neutres : BaS, SrS. Quant à CaS, il ne peut être préparé ainsi; car l'addition de chaux à la solution de sulfhydrate de calcium y provoque un précipité de sulfure; dans ce dernier cas, je me suis contenté de la solution de sulfhydrate.

A. — Le *sulfure de baryum* ne dissout que très peu de sulfure d'arsenic, même si l'on opère à chaud. Le sulfhydrate se comporte de même.

Dans les liqueurs de sulfure de baryum saturées de sulfure d'arsenic, et abandonnées à elles-mêmes, il se produit un *précipité brunâtre*, brillant, insoluble dans l'eau. Ce précipité lavé, essoré, correspond à $(AsS^2)^2Ba + 0,5\ H^2O$, (ou As^2S^3, BaS, $0,5\ H^2O$) :

1° Subst., 1gr,2974; As^2S^3, 0gr,7520; $BaSO^4$, 2gr,8592; $BaCl^2$, 0gr,6380. — Trouvé : As 0/0, 35,30; S 0/0, 30,21; Ba 0/0, 32,42. — Calculé pour $As^2S^4Ba + 0,5\ H^2O$: As 0/0, 35,30; S 0/0, 30,21; Ba 0/0, 32,36; H^2O 0/0, 2,12.

2° Subst., 1gr,1771; As^2S^3, 0gr,6824; $BaCl^2$, 0gr,5786; BaS, 0gr,4703. — Trouvé : As^2S^3 0/0, 57,97; BaS 0/0, 39,95. — Calculé pour $As^2S^4Ba + 0,5\ H^2O$: As^2S^3 0/0, 57,96; BaS 0/0, 39,91; H^2O 0/0, 2,12.

J'ai cherché à obtenir ce composé à l'état cristallisé; toutes les tentatives faites dans ce but ont échoué.

En dissolvant à chaud du sulfure d'arsenic dans une solution concentrée de sulfure de baryum, dans des proportions telles que, pour 1 molécule de As^2S^3, on ait 3 molécules de BaS, il y a formation, par un refroidissement lent, d'une masse d'abord amorphe verte, puis vert jaunâtre et finalement jaune, qui lentement se transforme en petits *prismes jaunes*, difficilement solubles dans l'eau. La composition de ce corps est celle de l'orthosulfoarsénite $(AsS^3)^2Ba^3 + 8\ H^2O$ (ou As^2S^3, 3 BaS, $8\ H^2O$).

En employant, à la place du sulfure, une quantité exactement

(1). H. WUNSCHENDORFF. Recherches sur les thiolarsénites (sulfoarsénites). — I. Composés du potassium. *Bull. Soc. Chim. France*, t. 45, p. 889 et Id. II. Composés du sodium et de l'ammonium. *Bull. Soc. Chim. France*, t. 45 p. 897.

calculée de sulfhydrate de baryum, le même corps se produit, mais avec un dégagement d'hydrogène sulfuré.

Ce même composé existe d'ailleurs en dissolution dans le liquide surnageant le précipité; car, en évaporant dans le vide ces eaux-mères, on obtient, à mesure que la concentration s'avance, une cristallisation semblable.

L'analyse de ces cristaux nous a donné :

1° Subst., 0gr,6415; $As^2O^7Mg^2$, 0gr,2215; $BaSO^4$, 0gr,9997. — Trouvé : As 0/0. 16,61; S 0/0, 21,40.

2° Subst., 0gr,8225; $As^2O^7Mg^2$, 0gr,2840; $BaSO^4$ (pour S), 1gr,2830; $BaSO^4$ (pour Ba), 2gr,7160. — Trouvé : As 0/0, 16,65: S 0/0, 21,42; Ba 0/0, 45,86. — Calculé pour $As^2S^6Ba^3 + 8\ H^2O$: As 0/0, 16,68; S 0/0, 21,41; Ba 0/0, 45,87; H^2O 0/0, 16,03.

Si, au lieu d'opérer à chaud la dissolution du sulfure d'arsenic dans le sulfure de baryum, on l'effectue à froid, il y a d'abord formation d'une *masse gris verdâtre*. Cette masse essorée, lavée très rapidement à la trompe et séchée sur plaque poreuse dans l'air sec, se transforme en *cristaux jaunes* d'un éclat *adamantin*. L'analyse leur assigne la formule $As^2S^5Ba^2 + 5\ H^2O$ (ou As^2S^3, 2 BaS, 5 H^2O) :

1° Subst., 0gr,4516; $As^2O^7Mg^2$, 0gr,2078; $BaSO^4$, 0gr,7818. — Trouvé As 0/0, 22,20; S 0/0, 23,78.

2° Subst., 0gr,7157; $As^2O^7Mg^2$, 0gr,3290; $BaSO^4$ (pour S), 1gr,2390; $BaSO^4$ (pour Ba), 2gr,1239. — Trouvé : As 0/0, 22,18; S 0/0, 23,78; Ba 0/0, 40,75. — Calculé pour $As^2S^5Ba^2 + 5\ H^2O$: As 0/0, 22,21; S 0/0, 23,75; Ba 0/0, 40,70; H^2O 0/0, 13,33.

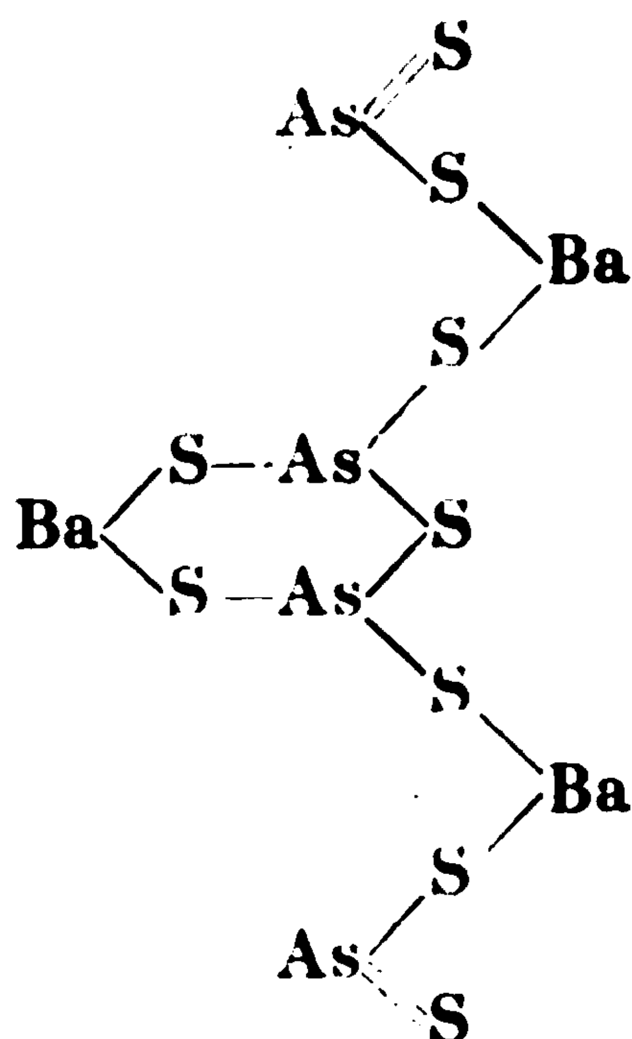
Dans les mêmes conditions et à froid, avec le sulfhydrate de baryum, la réaction est excessivement lente. Il y a un très faible dégagement d'hydrogène sulfuré, qui se prolonge pendant des semaines. Néanmoins, la liqueur renferme en dissolution de l'orthosulfoarsénite, que l'on a pu isoler et caractériser après concentration par évaporation du liquide au bain-marie, à basse température.

Cet orthosulfoarsénite $As^2S^6Ba^3 + 8\ H^2O$, abandonné en présence d'un excès d'eau, se transforme lentement en une *masse jaune verdâtre*, qui par dessiccation devient *jaune brunâtre*, d'*aspect microcristallin*. Ce sel correspond à $As^4S^9Ba^3 + 6\ H^2O$:

1° Subst., 0gr,5423; $As^2O^7Mg^2$, 0gr,3036; $BaSO^4$ (pour S), 1gr,0260; $BaSO^4$ (pour Ba), 0gr,3425. — Trouvé As 0/0, 27,01; S 0/0, 25,98; Ba 0/0, 37,08.

2° Subst., 0gr,6546; $As^2O^7Mg^2$, 0gr,3668; $BaSO^4$ (pour S), 1gr,2403. — Trouvé : As 0/0, 27,04; S 0/0, 26,01. — Calculé pour $As^4S^9Ba^3 + 6\ H^2O$: As 0/0, 27,04; S 0/0, 26,03; Ba 0/0, 37,18; H^2O 0/0, 9,74.

Pour expliquer ce composé, on peut admettre qu'il résulte de la combinaison d'une molécule de pyrosulfoarsénite avec deux molécules de métasulfoarsénite, d'après le schéma suivant :



Ce dernier sel, maintenu à l'ébullition, pendant plusieurs heures, en présence d'un grand excès d'eau, se transforme complètement en une *masse brillante*, *brun marron*, qui a pour formule As^2S^4 $Ba + 0,5\ H^2O$ (ou As^2S^3. BaS, 0,5 H^2O) :

Subst., 0gr,8214; $As^2O^7Mg^2$, 0gr,6008; $BaSO^4$ (pour S), 1gr,8056; Ba SO^4 (pour Ba), 0gr,4515. — Trouvé : As 0/0, 35,30; S 0/0, 30,19; Ba 0/0, 32,34;

ce qui correspond bien au métasulfoarsénite déjà signalé.

En définitive, les sels de baryum nous fournisssent donc la série :

$As^2S^4Ba + 0,5\ H^2O$; — $As^2S^5Ba^2 + 5\ H^2O$; — $(AsS^3)^2Ba^3 + 8\ H^2O$ et $As^4S^9Ba^3 + 6\ H^2O$.

B. — Le *sulfure de strontium* conduit à des résultats sensiblement identiques à ceux obtenus dans le cas du baryum.

Une solution concentrée et chaude de sulfure d'arsenic dans le *sulfhydrate de strontium*, dans la proportion de une molécule du premier pour trois molécules du deuxième, constituant un liquide brunâtre, laisse déposer par refroidissement lent des masses écailleuses blanc jaunâtre, qui ont la composition d'un *ortho sulfoarsénite* : $As^2S^6Sr^3 + 6\ H^2O$ (ou As^2S^3, 3 SrS, 6 H^2O) :

1° Subst., 0gr,5841; As^2S^3, 0gr,2016; $SrSO^4$, 0gr,4512. — Trouvé : As 0/0, 21,02; Sr 0/0, 36,84.

2° Subst., 0gr,8051; $As^2O^7Mg^2$, 0gr,3505; $BaSO^4$, 1gr,5810. — Trouvé : As 0/0, 21,01; S 0/0, 26,97. — Calculé pour $As^2S^6Sr^3 + 6\ H^2O$: As 0/0, 21,02; S 0/0, 26,98; Sr 0/0, 36,85; H^2O 0/0, 15,14.

Les eaux-mères, évaporées dans le vide, donnent des *cristaux orangés*, *prismatiques*, *tricliniques*, qui correspondent au *pyrosulfoarsénite*, $As^2S^5Sr^2 + 7\ H^2O$ (ou As^2S^3, 2 SrS, 7 H^2O) :

Subst., 0gr,4271; $As^2O^7Mg^2$, 0gr,2169; $BaSO^4$, 0gr,8170; $SrSO^4$, 0gr,2564. — Trouvé : As 0/0, 24,51; S 0/0, 26,27; Sr 0/0, 28,63. —

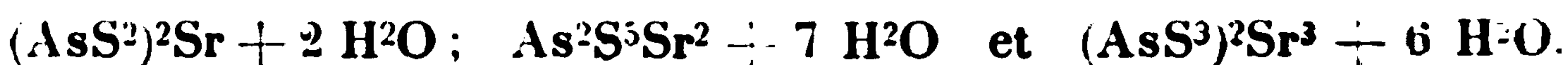
Calculé pour $As^2S^5Sr^3 + 7 H^2O$: As 0/0, 24,51 ; S 0/0, 26,22 ; Sr 0/0, 28,66 ; H^2O 0/0, 20,60.

Avec le *sulfure neutre de strontium*, dans les mêmes conditions de concentration et avec les mêmes proportions de réactifs, il ne se forme pas d'orthosulfoarsénite, mais des cristaux orangés de pyrosulfoarsénite ainsi que des cristaux de sulfure de strontium.

Si l'évaporation des eaux-mères, qui ont donné naissance au pyrosulfoarsénite de strontium, s'effectue à chaud, sans précautions, il se dépose une masse amorphe jaune correspondant au *métasulfoarsénite de strontium* : $As^2S^4Sr + 2 H^2O$ (ou As^2S^3, SrS, $2 H^2O$).

Subst., 0gr,6617 ; $As^2O^7Mg^2$, 0gr,5100 ; $BaSO^4$, 1gr,5404 : $SrSO^4$, 0gr,3024. — Trouvé : As 0/0, 37,19 ; S 0/0, 31,98 ; Sr 0/0, 21,79. — Calculé pour $As^2S^4Sr + 2 H^2O$: As 0/0, 37,31 ; S 0/0, 31,92 ; Sr 0/0, 21,8. ; H^2O 0/0, 8,96.

J'ai donc pu préparer les composés suivants du strontium :


$(AsS^2)^2Sr + 2 H^2O$; $As^2S^5Sr^2 + 7 H^2O$ et $(AsS^3)^2Sr^3 + 6 H^2O$.

C. — Les solutions de *sulfhydrate de calcium* dissolvent facilement le sulfure d'arsenic, surtout à chaud.

Par évaporation dans le vide d'une solution saturée de sulfure d'arsenic, à froid, j'ai pu obtenir des *cristaux jaunes, transparents, tricliniques*, qui noircissent à la lumière, se transformant en sulfoarséniate de calcium et arsenic. Ces cristaux instables ont pour composition $As^2S^5Ca^2 + 9 H^2O$:

Subst., 0gr,4207 ; $As^2O^7Mg^2$, 0gr,2365 ; $BaSO^4$, 0gr,8905 ; $CaSO^4$, 0gr,2071. — Trouvé : As 0/0, 27,12 ; S 0/0, 29,07 ; Ca 0/0, 14,47. — Calculé pour $As^2S^5Ca^2 + 9 H^2O$: As 0/0, 27,15 ; S 0/0, 29,03 ; Ca 0/0, 14,48 ; H^2O 0/0, 29,33.

Cette même solution saturée, concentrée par la chaleur, laisse déposer des *prismes jaunes, soyeux*, de *métasulfoarsénite* de calcium, $As^2S^4Ca + 8 H^2O$:

Snbst., 0gr,7040 ; $As^2O^7Mg^2$, 0gr,4730 ; $BaSO^4$, 1gr,4245 ; $CaSO^4$, 0gr,2070. — Trouvé : As 0/0, 32,42 ; S 0/0, 27,79 ; Ca 0/0, 8,64. — Calculé pour $As^2S^4Ca + 8 H^2O$: As 0/0, 32,45 ; S 0/0, 27,75 ; Ca 0/0, 8,65 ; H^2O 0/0, 31,15.

Modifiant en différents sens toutes les conditions de l'expérience, il m'a été impossible, malgré toutes les précautions prises, d'obtenir le composé ortho. Le calcium se sépare donc ici du baryum et du strontium dont les sulfures donnent facilement les orthosulfoarsénites correspondants.

On n'a donc pu obtenir que deux sulfoarsénites de calcium.

Le pyrosulfoarsénite.................. $As^2S^5Ca^2 + 9 H^2O$
et le métasulfoarsénite.............. $As^2S^4Ca + 8 H^2O$.

N° 119. — Action des hautes températures sur quelques sulfures métalliques; par M. PICON.

(10.9.1929.)

L'étude de l'action des hautes températures sur les sulfures métalliques a déjà été faite par Mourlot en 1898 au moyen du four électrique de Moissan.

Dans les conclusions de l'exposé de ses recherches (1) l'auteur s'exprime ainsi au sujet de quelques-uns de ces composés : les sulfures de magnésium, de manganèse et d'aluminium.

« La tension de vapeur de ces liquides est d'ailleurs très faible car nous avons pu, au moyen d'un courant de 1000 ampères sous 60 volts, les maintenir liquides dans le tube de charbon, pendant 15 à 20 minutes sans recueillir aucun produit de volatilisation dans les parties froides du tube ».

Dans une publication parue en 1927 (2) nous avons étudié à nouveau l'action du carbone sur quelques sulfures à très haute température mais en opérant dans le vide en utilisant un four à résistance de carbone décrit en 1924 en collaboration avec M. Lebeau (3).

Nous avons alors montré que les sulfures de fer et de chrome se dissociaient à des températures inférieures à 1500°; que, par contre, le sulfure de manganèse résistait à la dissociation et à l'action du carbone mais qu'il était volatil et pouvait distiller dès 1350°.

Nous publions aujourd'hui les résultats obtenus avec de nouveaux sulfures : ceux de magnésium et d'aluminium irréductibles et non volatils au four Moissan à tube, puis les sulfures des métaux de la sixième colonne de la classification périodique, soit après le chrome déjà employé, le molybdène, le tungstène et l'uranium.

Sulfure de magnésium.

L'action du soufre entraîné par un courant d'hydrogène sur le magnésium porté au rouge a été utilisée par Reichel (4) en 1875 pour la préparation du sulfure de magnésium.

Tiede en 1916 (5) a montré que ce procédé permettait d'obtenir un sulfure de magnésium pur à condition d'éliminer l'excès de métal libre. La méthode qu'il préconise est de traiter par l'éther et l'iodure d'éthyle qui forment avec le métal un composé organomagnésien soluble, facile à séparer du sulfure. La distillation dans le vide vers 900° également utilisée par cet auteur pour séparer le magnésium en excès ne lui avait donné qu'un produit impur car il chauffait le sulfure dans une nacelle de quartz qui s'attaquait très nettement après plusieurs chauffes.

Nous avons constaté que si l'on utilise une nacelle en graphite, la méthode précédente de distillation dans le vide du magnésium

(1) Mourlot, Thèse de Docteur ès sciences, p. 64, Paris, 1899, Gauthier-Villars, imprimeur.
(2) Picon, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1927, t. 41, p. 189.
(3) Lebeau et Picon, *C. R.*, 1924, t. 178, p. 1151.
(4) Reichel, *J. prakt. Chem.* (2), 1875, t. 12, p. 55.
(5) Tiede, *D. ch. G.* (2), 1916, t. 49, p. 1745.

en excès fournit un produit rigoureusement pur, car le graphite n'attaque nullement le sulfure et on peut le chauffer dans un four à résistance de nichrome jusqu'à 1100°.

La méthode de préparation du sulfure de magnésium pur devient ainsi très facile. On fait réagir la vapeur de soufre sur le magnésium contenu dans une nacelle de graphite placée elle-même dans un tube de porcelaine chauffé à 800° et dans un courant d'hydrogène; puis l'on scelle une extrémité de l'appareil, on relie l'autre à une trompe à mercure, l'on fait le vide et chauffe à 1100° une heure.

L'analyse du sulfure ainsi isolé conduit aux résultats suivants :

Théorie : S 0/0, 56,82; Mg 0/0, 43,18. — Trouvé : S 0/0, 56,30 et 56,25; Mg 0/0 43,9 et 43,5.

Le sulfure de magnésium a été chauffé par Mourlot au four électrique à arc de Moissan. Il a constaté dans ces expériences que ce corps était assez difficilement fusible, irréductible par le charbon et ne se volatilisait pas.

Le sulfure pur que nous avons préparé en suivant la méthode décrite ci-dessus a été ensuite chauffé à des températures croissantes dans le four à vide à résistance de carbone. Dès 1200°, on observe que le produit perd très lentement du poids, la diminution atteint 3 0/0 après 2 heures de chauffe. Le phénomène a lieu beaucoup plus rapidement à 1300°; après 3 heures à cette dernière température la perte en poids est de 76 0/0.

Si l'on recueille le produit volatilisé sur un tube de cuivre refroidi intérieurement par un courant d'eau et placé dans le four à quelque distance de la nacelle contenant le sulfure, on obtient un produit noir amorphe dont l'analyse a été réalisée par action de l'eau et de l'acide chlorhydrique dilué dans le vide. Il se dégage, en effet, sons l'action de ces réactifs des gaz constitués principalement par de l'hydrogène sulfuré (85 à 90 0/0) et contenant une certaine quantité d'hydrogène (10 à 15 0/0). Il ne se forme pas de carbures.

Dans la liqueur acide on peut doser facilement le magnésium; toutefois on observe qu'il y a toujours un faible résidu noir, insoluble, constitué par du carbone. La quantité d'hydrogène sulfuré dégagé montre que le produit distillé contient environ 86 0/0 de sulfure de magnésium, le reste étant constitué par du magnésium libre et une petite quantité de carbone.

Les expériences faites en mélangeant le sulfure de magnésium à du graphite fournissent exactement les mêmes résultats, le produit distillé contient les mêmes proportions de sulfure de magnésium. Le graphite est donc sans action sur ce composé jusqu'à la température de volatilisation de ce corps.

Ces résultats indiquent que sous l'action de la chaleur le sulfure de magnésium se volatilise déjà très lentement à 1200°. Cette transformation est rapide dans le vide à 1300° et elle s'effectue avec légère dissociation du produit.

En résumé, si dans la préparation du sulfure de magnésium utilisant l'action déjà connue du soufre sur le magnésium, on opère dans une nacelle de graphite et que l'on volatilise le magnésium en excès dans le vide à 1100°, on obtient un produit pur. Nous avons pu constater que ce sulfure est un composé volatil dès 1200°,

et à 1300° nous avons observé que la volatilisation s'accompagne d'une faible dissociation. Le graphite n'a pas d'action sur ce corps avant sa volatilisation.

Sulfure d'aluminium.

La préparation du sulfure d'aluminium pur exempt d'oxyde ne semble encore avoir été réalisée que par Mourlot dans le four électrique à arc de Moissan et par fusion du métal en présence des sulfures d'antimoine ou de zinc. Avec les autres procédés, les produits les moins impurs semblent avoir été obtenus dans l'action du soufre sur le métal chauffé vers 800°, mais le sulfure formé protège l'aluminium contre une attaque complète et il est alors nécessaire d'employer de l'aluminium en limaille, par suite très légèrement oxydé, ce qui empêche d'arriver à un sulfure pur et même contenant moins de 3 à 4 0/0 d'oxygène (6).

Nous avons appliqué la méthode de Mourlot pour obtenir ce composé mais en opérant à une température beaucoup plus basse, la décomposition du sulfure d'antimoine par l'aluminium s'effectue en effet entre 700 et 750° et l'inconvénient principal du procédé se trouve être le dégagement de chaleur considérable qui provoque la fusion du sulfure sous forme d'un liquide grimpant rapidement sur les parois des récipients employés.

Si l'opération est faite dans un creuset dont la fermeture n'est même pas complète, il y a projection du couvercle et déflagration. Nous utilisons le graphite pour confectionner nacelles ou creusets ainsi que Sabatier l'avait fait dans la méthode au soufre et aluminium afin de ne pas souiller le sulfure fondu par les produits d'attaque de la porcelaine ou du quartz.

Enfin, pour diminuer la violence de la réaction nous utilisons un alliage d'aluminium et d'antimoine à parties égales obtenu par fusion, pendant 30 minutes à 900°, des deux métaux dans une atmosphère d'hydrogène desséché sur de la ponce mêlée à de l'anhydride phosphorique.

L'on place ensuite dans le fond d'une grande nacelle de graphite l'alliage et on le recouvre avec de la stibine pure employée en excès (excès de 50 0/0 sur la quantité théorique). On chauffe ensuite dans un tube de porcelaine dans un courant d'hydrogène parfaitement desséché, 1 heure à 725°, 1 heure à 750° et 15 minutes à 900°. Après refroidissement, on fait entrer de l'air bien desséché, puis on branche le tube de porcelaine sur une trompe à mercure avec des joints au Golaz. On fait le vide et l'on chauffe pendant 4 heures à 1000°. L'antimoine et le sulfure d'antimoine mêlés au sulfure d'aluminium se volatilisent intégralement dans ces conditions et l'on obtient comme résidu dans la nacelle de graphite une poudre jaune pâle dont l'analyse donne les chiffres suivants :

Théorie : S 0/0, 63,95; Al 0/0, 36,04. — Trouvé : S 0/0, 63,05 et 62,50; Al 0/0, 36,60 et 37,02.

Ce produit ne contient donc pas d'oxygène mais des traces d'aluminium non transformé en sulfure.

(6) TIEDE et THIMANN, *D. ch. G.*, 1926, t. 59, p. 1703.

Nous avons pu constater en chauffant ce produit dans le four à résistance de carbone dans le vide qu'il se volatilise très lentement à 1300° : en 1 heure il perd 1 0/0 de son poids; à 1400° 4 0/0 et 15 0/0 à 1500°.

Une dissociation extrêmement légère accompagne la volatilisation car le produit retrouvé après la chauffe contient 40 0/0 d'aluminium au lieu de 36.8 et 57,5 0/0 de soufre au lieu de 62,8. De même le produit volatilisé dans le four et qui a été recueilli sur un tube de cuivre refroidi par un courant intérieur d'eau contient plus d'aluminium que le sulfure primitif, 42 au lieu de 36,8.

Nous avons ainsi constaté que ce corps se conduit à peu près comme le sulfure de magnésium sous l'action de la chaleur. Sans être aussi volatil que ce dernier, il possède nettement cette propriété dès 1300° et en même temps une dissociation légère se manifeste.

Sulfure de molybdène.

Guichard (7) a montré que le bisulfure de molybdène MoS^2 reste stable et sans subir de fusion à la température du four à vent. Au four électrique à arc il perd du soufre, donne le sesquisulfure Mo^2S^3, puis tout le soufre s'élimine et le métal restant se carbure.

Parravano et Malquori (8) ont effectué quelques mesures sur la décomposition de ce sulfure en présence de graphite entre 805° et 1100°, puis, en l'absence de graphite, ils ont montré que sous une pression de quelques millimètres de mercure la dissociation de ce composé n'était pas encore totale entre 1400° et 1500°.

Le sulfure que nous avons employé fut préparé par la méthode de Guichard par fusion au four Perrot d'un mélange de soufre et de molybdate d'ammoniaque placé dans un creuset entouré de charbon de bois, il possédait une composition extrêmement voisine de MoS^2. (S = 39,3 et 39,4 ; Mo = 60,7 au lieu de 40 et 60 0/0).

Ainsi que l'a signalé Parravano, ce composé se dissocie assez facilement dans le vide. En utilisant un tube de quartz chauffé par un four à résistance, on peut voir qu'à 1100° il y a une transformation déjà importante. Après 6 heures à cette température nous avons pu constater que la perte en soufre était de 13 0/0 du poids du sulfure soit sensiblement le tiers du soufre total. Si l'on chauffe le mélange avec du graphite pulvérisé la perte reste la même soit 14 0/0 du poids du sulfure. Dans ce dernier cas le soufre en se volatilisant passe à l'état de sulfure de carbone mais la dissociation du sulfure n'est pas accélérée par la présence du graphite.

A 1200° dans notre four à vide à tube de carbone et après 2 heures de chauffe la dissociation est à peu près totale; le résidu qui ne correspond plus qu'à 30 0/0 du produit mis en expérience ne contient plus que 1,6 0/0 de soufre, le produit a donc subi volatilisation et dissociation.

A 1400° le sulfure distille abondamment en même temps qu'une partie se dissocie totalement. Le métal restant après la chauffe est.

(7) Guichard, *Ann. Ch. Ph.* (7), 1901, t. 23, p. 557; *C. R.*, 1899, t. 129, p. 1239.

(8) Parravano et Malquori, *Gazz. chim. ital.*, 1928, t. 58, p. 279.

en effet, complètement exempt de soufre mais légèrement carburé.

Nous avons de même constaté daus des expériences faites avec le molybdène pur que ce métal est attaqué dans le vide par le carbone à partir de 1400°. Donc le résidu du molybdène provenant du sulfure dissocié est égalrment carburé si la chauffe est faite à 1400° en présence de graphite. A plus haute température ce molybdène carburé reste fixe même à 2100°, mais en l'absence de graphite le métal est légèrement volatil à 1800°.

Sulfure de tungstène.

Defacqz a montré que le sulfure de tungstène était un corps stable à la température de ramollissement de la porcelaine mais qu'au four électrique de Moissan en présence de graphite il est désulfuré et donne un culot de métai carburé.

Nous avons utilisé du sulfure de tungstène TuS^2 préparé par la méthode de M. Defacqz (9) par fusion au four Perrot d'un mélange de soufre, de carbonate de potassium et d'anhydride tungstique.

Le produit cristallisé préparé répondait à la formule TuS^2 et contenait un très léger excès de soufre soit 0,4 0/0.

Théorie : W 0/0, 74,19 ; S 0/0, 25,80. — Trouvé : W 0/0 73,7 et 73,5 ; S 0/0 26,4 et 26,11.

Ce soufre en excès est facilement chassé par chauffe dans le vide. La perte de poids est de 0,4 0/0 et le produit reste stable jusqu'à 1100°, chauffé soit sur le quartz, soit sur le graphite.

A 1200° la décomposition, par contre, est notable même en un temps assez court Après deux heures de chauffe à cette température dans le four à vide à tube de carbone le produit a perdu 60 0/0 de son soufre. La dissociation de ce sulfure ne s'effectue pas plus rapidement si l'on opère en présence de graphite mélangé intimement ou si l'on chauffe en l'absence de carbone sur une plaque de tungstène. Le tungstène produit par la dissociation ne se volatilise et ne se carbure pas à cette température.

A 2000° la dissociation est rapidement totale, le sulfure ne se volatilise pas, il perd tout son soufre, 25,4 0/0 de son poids et le tungstène reste comme résidu non volatil et à peine carburé.

La carburation du tungstène par le carbone ne s'effectue, en effet, nettement dans le vide qu'au-dessus de 2100° ; mais à 2200° on obtient en moins d'une heure le carbure TuC.

Sulfure d'uranium.

Colani (10), a préparé le sulfure uranenx US^2 par action de l'hydrogène sulfuré sec sur le chlorure double d'uranhim et de sodium $UCl^4.2NaCl$. Le chlorure d'uranium formé par l action du tétrachlorure de carbone sur l'oxyde d'uranium U^3O^8 en atmosphère d'acide carbonique est volatilisé sur la quantité voulue de chlorure de sodium.

Sans changer le principe de la méthode nons avons adopté un

(9) *C. R.*, 1899, t. **128**, p. 609.

(10) Colani, *Ann. chim. Phys.* (8), 1907, t. **12**, p. 59.

mode opératoire différent qui permet d'obtenir le sulfure pur sans isoler le chlorure double. Dans un tube de porcelaine nous introduisons une grande nacelle de porcelaine contenant l'oxyde d'uranium et le chlorure de sodium mélangés en proportions théoriques pour obtenir le sel double $UCl^4.2NaCl$ soit pour 1 molécule d'oxyde, 6 molécules de chlorure de sodium (par exemple 25 gr. d'oxyde et 10^{gr},40 de chlorure). Le tube de porcelaine est relié à un appareil générateur d'hydrogène sulfuré sec, produit au moyen de la stibine et de l'acide chlorhydrique.

Entre le générateur et le tube se trouvent un laveur et un sécheur à chlorure de calcium, puis près du tube de porcelaine un matras contenant du tétrachlorure de carbone. Le générateur d'acide sufhydrique est lui-même relié à un appareil de Kipp générateur d'hydrogène.

On commence par priver tout l'appareil d'air au moyen de l'hydrogène puis l'on chauffe le tube vers 800° et l'on distille en même temps très lentement du tétrachlorure de carbone.

Le chlorure d'uranium formé est très volatil mais il est fixé de suite par le chlorure de sodium et les tubes de l'appareil ne s'obstruent jamais si le courant d'hydrogène n'est pas violent.

Après 3 heures de chauffe, on remplace l'hydrogène par l'hydrogène sulfuré en versant l'acide chlorhydrique sur la stibine et en chauffant le ballon modérément. On maintient encore le tube de porcelaine à 800° pendant 4 heures ; puis après refroidissement dans un courant lent d'hydrogène on verse la nacelle dans de l'eau bouillante et on lave jusqu'à ce que le produit ne contienne plus de chlorure. La première chauffe donne rarement un produit assez riche en soufre, il reste le plus souvent de l'oxyde d'uranium non transformé. Ce mélange est alors repris, additionné de chlorure de sodium et traité une seconde fois par le tétrachlorure de carbone puis par l'hydrogène sulfuré.

On obtient ainsi facilement au deuxième traitement un sulfure très bien cristallisé et pur donnant les résultats analytiques suivants :

Théorie : S 0/0, 21,15 ; U 0/0, 78,85. — Trouvé : S 0/0, 20,97 et 20,89 ; U 0/0 78,48 et 78,3.

Le rendement, par suite de la volatilisation d'une petite quantité de chlorure d'uranium facile à récupérer, est de 80 0/0 (22 grammes de sulfure à partir de 25 grammes d'oxyde).

L'étude de l'action des hautes températures sur ce composé n'a pas encore été faite. Colani a seulement signalé que vers 1000-1100° il est stable et ne fond pas. Nous avons, en effet, vérifié que dans le vide à 1100° ce corps ne varie aucunement de poids. Ce n'est qu'à 1300°, en utilisant notre four à vide à tube de carbone que l'on observe une dissociation sensible de ce sulfure. La perte de poids est de 2 0/0 après une heure de chauffe et de 5 0/0 après le même temps à 1400°.

Le résidu est alors nettement plus riche en uranium et a perdu 10 à 13 0/0 de soufre. Il y a donc eu dissociation mais la volatilisation, même à 1400°, est insignifiante. Au-dessus de cette dernière température on peut condenser un distillat sur un tube de cuivre

refroidi à l'intérieur par un courant d'eau et placé dans le tube de chauffe.

La substance ainsi recueillie entre 1500 et 1600° n'est pas cristallisée et contient plus de soufre que le sulfure uraneux, 23 à 24 0/0 au lieu de 21,15 0/0. On y trouve également une petite quantité de carbone libre, de 3 à 5 0/0.

Vers 1600° le sulfure d'urane fond. A 1800° le produit recueilli par distillation contient toujours du carbone et trop de soufre. Le résidu chauffé non distillé, très nettement fondu, ne contient pas de carbone libre mais sa teneur en soufre a diminué de 3,2 0/0. La dissociation à cette température est donc relativement faible.

De ces expériences il résulte que le sulfure d'uranium cristallisé. pur, obtenu par la méthode de Colani est un composé stable dans le vide jusqu'à 1200° mais qui subit, à partir de 1300° une dissociation. La volatilisation du sulfure n'est sensible qu'au-dessus de 1400° mais elle est toujours accompagnée de dissociation ce qui empêche de condenser un produit distillé cristallisé et pur. La dissociation est cependant peu importante. A 1600°, les phénomènes sont les mêmes et on observe en plus la fusion du sulfure et sa volatilisation beaucoup plus rapide.

En résumé, ces différentes expériences montrent qu'en chauffant dans le vide dans un tube de carbone les sulfures de magnésium, d'aluminium, de molybdène, de tungstène et d'uranium, on constate leur dissociation ou leur volatilisation à des températures comprises entre 1100 et 1300°. Dans aucun de ces essais nous n'avons pu constater une action de réduction due spécialement à la présence du graphite.

Le sulfure de molybdène se dissocie déjà fortement à 1100° et se volatilise à 1200°. Celui de tungstène ne se dissocie qu'à 1200° et il n'est pas encore volatil à 2000°. Le sulfure uraneux se dissocie à partir de 1300°. Il fond et distille à 1600°.

Les sulfures d'aluminium et de magnésium ne sont que légèrement dissociables, le premier à 1300°, le second à 1200°. Ils distillent en même temps mais en fournissant des composés non cristallisés contenant 86 à 92 0/0 de sulfure, du métal libre et du graphite.

N° 120. — Recherches thermochimiques sur les sels doubles formés par une molécule de chlorure cuivrique avec deux molécules de chlorure de potassium, de chlorure de rubidium ou de chlorure de césium; par MM. A. BOUZAT et Ed. CHAUVENET.

(20.7.1929.)

Préparation des sels.

Sels hydratés. — Le chlorure double $CuCl^2.2KCl.2H^2O$ est bien connu. $CuCl^2.2RbCl.2H^2O$ a été étudié au point de vue cristallographique par Wyrouboff (1). Nous avons préparé ces deux sels en

(1) Wyrouboff, *Bull. de la Soc. française de minér.*, 1887, t. 10, p. 125.

évaporant vers 50° des solutions renfermant une molécule de chlorure cuivrique pour deux molécules de chlorure alcalin. Après décantation de l'eau-mère, les cristaux étaient essorés avec du papier filtre, puis laissés à l'air sur une plaque poreuse.

Le chlorure $CuCl^2.2CsCl.2H^2O$ a été obtenu par H. L. Wells et L. C. Dupée (2). Il présente la particularité de perdre son eau dès la température ordinaire. Pour le préparer, nous avons évaporé sa solution dans le vide, à côté d'acide sulfurique, à une température de 10° à 12°.

Les trois chlorures doubles se présentent en beaux cristaux verts ou bleus. Leur couleur paraît même pouvoir varier du vert au bleu. Quelques cristaux sont verts dans une partie et bleus dans une autre. Après pulvérisation, ils présentent une teinte plus pâle. Broyés énergiquement dans un mortier, ils laissent au fond du mortier des raies brunes.

Sels anhydres. — On sait que le chlorure cuivrique $CuCl^2.2H^2O$ peut être déshydraté dès la température de 20° dans le vide, en présence d'acide sulfurique (3), C. Hensgen (4) a de même obtenu $CuCl^2.2KCl$ par déshydratation à froid dans le vide sec.

Richard Godeffroy (5) paraît avoir obtenu $CuCl^2.2RbCl$ et $CuCl^2.2CsCl$ par cristallisation en présence d'acide chlorhydrique concentré.

H. L. Wells et L. C. Dupée (2) ont obtenu $CuCl^2.2CsCl$ sous forme de prismes orthorhombiques jaunes par l'évaporation d'une solution renfermant des proportions convenables de $CuCl^2$ et de CsCl.

Nous avons préparé $CuCl^2.2KCl$ et $CuCl^2.2RbCl$ en chauffant les sels hydratés correspondants dans une atmosphère de gaz chlorhydrique à une température de 45° pour $CuCl^2.2KCl$ et de 70° pour $CuCl^2.2RbCl$; les sels anhydres ont été ensuite laissés dans le vide, en présence de potasse, pendant 48 heures à la température ordinaire, de façon à absorber toute trace de gaz chlorhydrique. Ce procédé donne, plus rapidement que la dessiccation à froid, les sels anhydres exempts d'oxychlorure. Il évite la décomposition :



$$CuCl^2.2KCl.2H^2O = CuCl^2.KCl + KCl + 2H^2O$$

qui, d'après Meyerhoffer (6), se produit à 92°.

$CuCl^2.2KCl$ est brun rouge, $CuCl^2.2RbCl$ est jaune.

Quant à $CuCl^2.2CsCl$, nous l'avons obtenu en évaporant à la température de 35° à 40°, une solution renfermant une molécule de $CuCl^2$ pour deux molécules de CsCl. Les cristaux ont présenté deux apparences bien distinctes : les uns allongés et jaune brillant, les autres trapus et bruns.

(2) H. L. Wells et L. C. Dupée, *Zeit. anorg. Ch.*, 1894, t. 5, p. 300 — *Am. Journ. Sc.* (3), 1894, t. 47, p. 91.

(3) Sabatier, *Bull. Soc. chim.* (3), 1889, t. 1, p. 88.

(4) C. Hensgen, *D. ch. G.*, 1878, t. 11, p. 1779.

(5) Richard-Godeffroy, *D. ch. G.*, 1875, p. 9; *Pharm. Zeit. Russland* 1875, p. 35.

(6) Van t'Hoff, *Chem. News, Journ. Phys. Sc.*, 1890, t. 62, p. 208. — Meyerhoffer, *Zeit. physik. Ch.*, 1889, t. 3, p. 336 et 1890, t. 5, p. 97.

Analyses : Voici les résultats de nos analyses :

		Tr.	Calc.			Tr.	Calc.
$CuCl^2$, $2KCl$, $2H^2O$.	Cl 0/0.	44,30	44,37	$CuCl^2$, $2KCl$.	Cl 0/0.	50,12	50,01
	Cu 0/0.	19,92	19,89		Cu 0/0.	22,50	22,41
$CuCl^2$, $2RbCl$, $2H^2O$.	Cl 0/0.	34,22	34,40	$CuCl^2$, $2RbCl$.	Ci 0/0.	37,80	37,69
	Cu 0/0.	15,41	15,42		Cu 0/0.	16,69	16,89
$CuCl^2$, 2CsCi, $2H^2O$.	Cl 0/0.	27,95	27,97	$CuCl^2$, $2CsCl$.	Cl 0/0.	30,16	30,11
	Cu 0/0.	12,42	12,54		Cu 0/0.	13,41	13,50

Chacun des résultats indiqués est la moyenne des nombres obtenus dans deux analyses concordantes.

Chaleurs de dissolution de $CuCl^2.2KCl.2H^2O$, $CuCl^2.2RbCl.2H^2O$, $CuCl^2.2CsCl.2H^2O$ et des sels anhydres correspondants.

Les mesures ont été faites avec le calorimètre et d'après les méthodes de Berthelot. L'erreur absolue que l'on commet dans la mesure de la chaleur moléculaire de dissolution étant d'autant plus grande que le poids moléculaire du corps sur lequel on opère est plus grand, et les sels doubles envisagés ayant un poids moléculaire élevé, nous avons cherché à atténuer les erreurs en effectuant un assez grand nombre de déterminations. Chaque sel (autre que $CuCl^2.2CsCl.2H^2O$) a été l'objet de 5 à 8 mesures à des températures comprises entre 9° et 21°.

Nous avons pris pour capacité calorifique des solutions celle de l'eau qu'elles contenaient (7).

Nos expériences sont résumées dans le tableau suivant, où nous désignons par :

m la formule moléculaire du corps dissous,
p le poids en grammes du corps dissous,
v le volume en centimètres cubes de l'eau employée pour la dissolution,
t la température de l'eau avant la dissolution,
Q la chaleur moléculaire de dissolution du corps considéré.

m	*p*	*v*	*t*	Q
	gr	cc		c
$CuCl^2$ $2KCl$ $2H^2O$......	10,174	400	13°840	— 7,09
—	5,977	—	15,658	— 6,71
—	10,404	—	16,019	— 6,76
—	10,474	—	17,301	— 6,49
—	7,863	—	18,900	— 6,12
—	9,387	—	20,192	— 6,06

(7) BERTHELOT, Traité pratique de Calorimétrie chimique, p. 80.

m	*p*	*r*	*t*	Q
	gr	cc		c
$CuCl^2\ 2RbCl\ 2H^2O$	10,046	400	13,658	— 11,37
—	9,876	—	14,153	— 11,30
—	4,814	—	16,664	— 10,60
—	7,561	—	17,642	— 10,69
—	10,287	—	18,264	— 10,77
—	10,357	—	20,336	— 10,34
$CuCl^2\ 2CsCl\ 2H^2O$.....	8,618	—	11,70	— 9,77
—	9,819	—	11,94	— 9,83
$CuCl^2\ 2KCl$............	10,863	—	12,919	— 1,94
—	14,557	500cc	14,020	— 2,21
—	12 117	400	18,621	— 1,59
—	13,632	—	18,900	— 1,58
—	9,900	—	19,279	— 0,95
$CuCl^2\ 2RbCl$..........	13,375	—	11,359	— 4,37
—	11,356	500cc	13,425	— 3,89
—	7,656	400cc	14,562	— 3,37
—	9,284	—	14,880	— 3,31
—	9,081	—	16,282	— 3,23
—	9,931	—	18,801	— 3,03
—	12,210	—	19,580	— 2,99
—	14,530	—	20,039	— 2,54
$CuCl^2\ 2CsCl_b$ (8).......	11,817	500cc	9,195	— 5,81
$CuCl^2\ 2CsCl_j$..........	12,722	—	9,421	— 6,03
$CuCl^2\ 2CsCl$ (mélange des deux variétés)...	7,771	400cc	14,169	— 5,48
$CuCl^3\ 2CsCl_j$..........	11,680	—	14,530	— 5,38
$CuCl^2\ 2CsCl_b$..........	11,652	—	16,761	4,95
—	11,758	—	16,941	— 4,96
$CuCl^2\ 2CsCl_j$..........	11,730	—	17,939	— 4,89

Les expériences ont été faites à des dilutions différentes, mais qui toutes dépassent la dilution d'une molécule de sel dans 400 molécules d'eau. En portant les températures en abscisses et les chaleurs de dissolution en ordonnées, on obtient très sensiblement une droite pour chaque sel, de telle sorte que dans les limites de température où nous avons opéré, on peut représenter par une formule linéaire la variation de la chaleur de dissolution de chacun des sels en fonction de la température.

Nous avons trouvé ainsi pour :

$CuCl^2.2KCl.2H^2O$ .... $Q = - \overset{c}{6,88} + \overset{c}{0,17}\ (t - 15°)$
$CuCl^2.2RbCl.2H^2O$ .... $Q = - 11,14 + 0,17\ (t - 15°)$
$CuCl^2.2KCl$............... $Q = - 1,85 + 0,15\ (t - 15°)$
$CuCl^2.2RbCl$ .... $Q = - 3,57 + 0,17\ (t - 15°)$
$CuCl^2.2CsCl$.............. $Q = - 5,24 + 0,14\ (t - 15°)$

Les chaleurs de dissolution des deux variétés de $CuCl^2.2CsCl$ se placent sur une même droite à l'approximation des erreurs d'expé-

(8) Nous désignons par $CuCl^2 2CsCl_b$ les cristaux bruns de ce sel et par $CuCl^2 2CsCl_j$ les cristaux jaunes.

rience, bien que ces deux variétés soient d'aspects fort différents.

La chaleur de dissolution de $CuCl^2.2CsCl.2H^2O$ a été trouvée à 12°, sensiblement égale à -9c,80; si on admet une variation de 0c,17 par degré, égale à celle des deux autres chlorures hydratés, on peut prendre pour chaleur de dissolution de ce sel à 15° : -9c,30.

Remarques sur la variation des chaleurs de dissolution avec la température.

La variation de la chaleur de dissolution avec la température est, on le voit, très grande pour tous ces sels. La chaleur de dissolution de $CuCl^2.2KCl$, par exemple, devient probablement nulle aux environs de 28° et positive aux températures plus élevées. Entre 10° et 20°, la chaleur de dissolution d'un des sels peut varier de 1c,7. Il est important en pareil cas de préciser la température à laquelle la mesure a été faite.

Favre et Valson (9) ont trouvé pour chaleur de dissolution de $CuCl^2.2KCl.2H^2O$: -6c,98 ; mais il n'ont pas indiqué la température à laquelle ils ont opéré.

Vriens (10) a obtenu pour la chaleur de dissolution de :



$$CuCl^2.2KCl.2H^2O$$

à 16° environ, dans 400 molécules d'eau : -6c,72. L'application de la formule :

$$Q = -6^c,88 + 0^c,17\,(t - 15^\circ)$$

donne, à 16° : -6c,71. Les deux nombres sont les mêmes.

Enfin, depuis la publication de nos expériences (11), Agostini (12) a effectué une détermination soignée de la chaleur de dissolution de $CuCl^2.2KCl$ et il est arrivé à la valeur : -1c,63; mais il n'a pas indiqué la température à laquelle ce nombre se rapporte, de telle sorte que nous ne pouvons pas faire une comparaison précise de son résultat et du nôtre.

D'autre part, la variation de la chaleur de dissolution avec la température est à peu près la même pour les trois chlorures doubles : les différences ne dépassent guère les erreurs d'expérience.

On est conduit à admettre qu'elle doit être à peu près égale à la somme des variations des chaleurs de dissolution des molécules constituantes, si l'on considère qu'au voisinage de la température ordinaire la chaleur de dissolution d'une molécule de KCl varie de 0c,035 par degré et que celles de $CaCl^2$, $SrCl^2$, $BaCl^2$, $MgCl^2$, chlorures de métaux bivalents, varient de 0c,07 à 0c,08 par degré (13).

Comparaison des chaleurs de dissolution.

Il y a lieu de remarquer que la chaleur de dissolution de $CuCl^2.2RbCl$ (-3c,57 à 15°) est sensiblement égale à la moyenne

(9) Favre et Valson, *C. R.*, 1871, t. 73, p. 1150.
(10) Vriens, *Zeit. physik. Ch.*, 1891, t. 7, p. 216.
(11) Bouzat et Chauvenet, *C. R.*, 1923, t. 177, p. 1293.
(12) Agostini, *Atti. Accad. dei Lincei*, 1928, t. 7, p. 1030.
(13) Berthelot, *Thermochimie*, t. 2.

(-3^c,54 à 15°) des chaleurs de dissolution de $CuCl^2.2KCl$ et de $CuCl^2.2CsCl$, de même que le poids atomique du rubidium est à peu près la moyenne des poids atomiques du potassium et du césium, et que le nombre atomique du rubidium est la moyenne des nombres atomiques du potassium et du césium. M. de Forcrand (14) a déjà fait observer que les chaleurs de dissolution des chlorure, bromure et iodure de rubidum sont à peu près les moyennes des chaleurs de dissolution des sels correspondants du potassium et du césium.

Les chlorures doubles hydratés au contraire ne vérifient nullement une telle relation.

Chaleurs de formation.

Thomsen (15) a trouvé pour chaleur de dissolution de $CuCl^2$ 11^c,08 à 18° et M. Sabatier (16), 11^c,2 à 20°. Nous admettrons 11^c,0 à 15°.

La chaleur de dissolution de KCl dans l'eau a donné lieu à de nombreuses déterminations (17). Nous adopterons le nombre -4^c,4 à 15°.

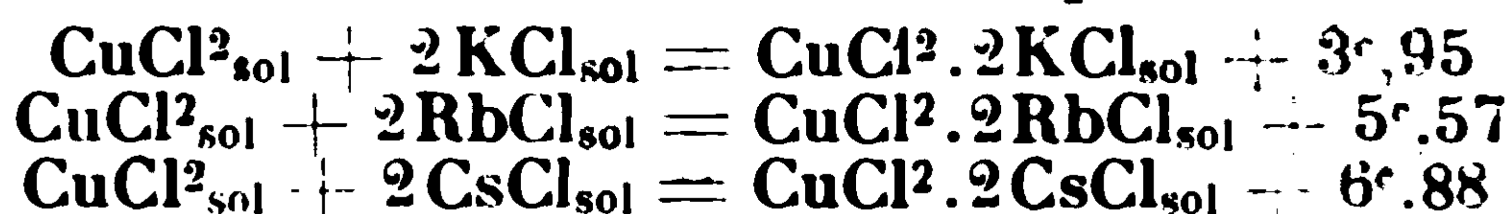
Nous prendrons pour chaleur de dissolution de RbCl et de CsCl à 15° les nombres trouvés par M. de Forcrand (18), savoir -5^c,5 pour RbCl et -4^c,68 pour CsCl.

Nous avons vérifié que les mélanges de :

$CuCl^2$ diss. (une mol. dans 4 lit.) et 2KCl diss. (2 mol. dans 4 lit.)
$CuCl^2$ diss. (une mol. dans 4 lit.) et 2RbCl diss. (2 mol. dans 4 lit.)
$CuCl^2$ diss. (une mol. dans 9 lit.) et 2CsCl diss. (2 mol. dans 9 lit.)

ne dégagent pas de quantités de chaleur supérieures aux erreurs d'expérience.

Avec les chaleurs de dissolution des chlorures simples et des chlorures doubles, il est facile de calculer qu'à 15° :



$$CuCl^2_{sol} + 2KCl_{sol} = CuCl^2.2KCl_{sol} + 3^c,95$$
$$CuCl^2_{sol} + 2RbCl_{sol} = CuCl^2.2RbCl_{sol} + 5^c.57$$
$$CuCl^2_{sol} + 2CsCl_{sol} = CuCl^2.2CsCl_{sol} + 6^c.88$$

(14) de Forcrand, *Ann. Chim. Phys.* (8), 1911, t. 24, p. 256.

(15) Thomsen, *Thermochemische Untersuchungen*, t. 3, p. 186.

(16) Sabatier, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1889, t. 1, p. 90.

(17) Favre et Valson, *C. R.*, 1871, t. 73, p. 1150 et 1873, t. 77, p. 803. — Winkelmann, *Ann. Phys. Chem.* 1873, t. 149, p. 1. — Rechenberg, *Journ. f. prakt. Chem.*, 1879, t. 19, p. 143. — Thomsen, *Thermochemische Untersuchungen*, t. 3, p. 197. — Berthelot et Ilosvay, *Ann. Chim. Phys.* 5, 1883, t. 29, p. 301. — Pickering, *Journ. chem. Soc.*, 1887, t. 51, p. 290. — Varali-Thévenet, *Il nuovo cimento* (5), 1902, t. 4, p. 186. — Zemsczuzny et Rampach, *Zeit. anorg. Ch.*, 1910, t. 65, p. 427. — Haigh, *Journ. Am chem. Soc.*, 1912, t. 34, p. 1137. — Colson, *C. R.*, 1915, t. 161, p. 460. — Heldermann. *Thèse de doctorat*, Utrecht. 1915. — Cohen, Heldermann et Moesveld, *Zeit. physik. Ch.*, 1920, t. 96, p. 263. — Paul Mondain-Monval *C. R.*, 1923, t. 176, p. 889; *Ann. de Chim.* (10), 1925, t. 3, p. 72. — Wüst et Lange, *Zeit. physik. Ch.*, 1925, t. 116, p. 161. — Hollcta et Werner *Zeit. phys. Ch.*, 1927, t. 129, p. 262.

(18) de Forcrand, *Ann. Chim. Phys.* (8), 1911, t. 24, p. 258. — Voir aussi Zemsczuzny et Rambach, *Zeit. anorg. Ch.*, 1910, t. 65, p. 427, et Haigh, *Journ. Am. chem. Soc.*, 1912, t. 34, p. 1137.

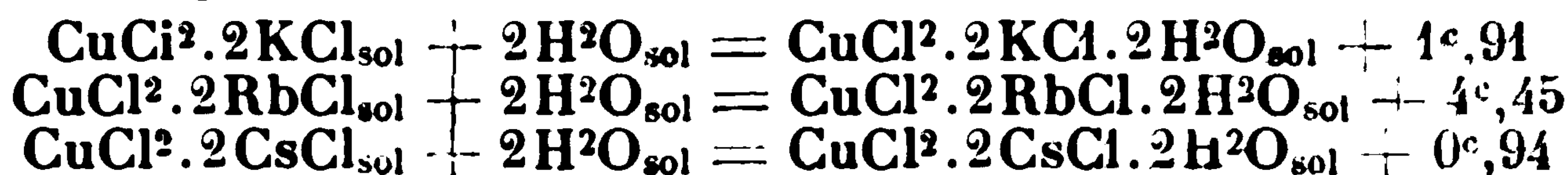
Agostini (12) a obtenu depuis la publication de nos expériences (11)



$$CuCl^2_{sol} + 2KCl_{sol} = CuCl^2.2KCl_{sol} + 4^c,09$$

Ce résultat, dont le calcul fait intervenir les chaleurs de dissolution de $CuCl^2.2KCl$, de $CuCl^2$ et de $2KCl$, ne paraît pas différer de $3^c,95$ d'une quantité supérieure aux erreurs de mesure.

D'autre part la chaleur de fusion d'une molécule d'eau, rapportée fictivement à 15° au moyen des chaleurs spécifiques, étant de $1^c,56$, on trouve qu'à 15° :



$$CuCl^2.2KCl_{sol} + 2H^2O_{sol} = CuCl^2.2KCl.2H^2O_{sol} + 1^c,91$$
$$CuCl^2.2RbCl_{sol} + 2H^2O_{sol} = CuCl^2.2RbCl.2H^2O_{sol} + 4^c,45$$
$$CuCl^2.2CsCl_{sol} + 2H^2O_{sol} = CuCl^2.2CsCl.2H^2O_{sol} + 0^c,94$$

Nous avons constaté que $CuCl^2.2KCl.2H^2O$ perd son eau plus facilement que $CuCl^2.2RbCl.2H^2O$. Dans un courant de gaz chlorhydrique, nous avons pu déshydrater le premier de ces sels vers 45°, tandis que pour le deuxième, il nous a fallu chauffer à 70° pendant 7 jours. Quant à $CuCl^2.2CsCl.2H^2O$, on sait qu'il perd rapidement de l'eau dès la température ordinaire.

D'après les nombres indiqués ci-dessus, on voit que la chaleur de formation de $CuCl^2.2RbCl_{sol}$ ($5^c,57$) est sensiblement égale à la moyenne ($5^c,41$) des chaleurs de formation de $CuCl^2.2KCl_{sol}$ et de $CuCl^2.2CsCl_{sol}$.

Par contre la chaleur de combinaison avec l'eau des chlorures doubles anhydres ne varie pas du tout comme le poids atomique du métal alcalin.

Constitution des sels.

Sels anhydres. — Si l'on admet que les chlorures doubles du type $CuCl^2.2KCl$ renferment l'anion complexe $CuCl^4$ (19) et si l'on adopte comme chaleur de combinaison de Cl_{gaz} avec : K_{sol} $104^c,10$; Rb_{sol} $105^c,0$; Cs_{sol} $106^c,38$ (20), il est facile de calculer que la chaleur d'union de $CuCl^4$ avec K^2_{sol}, Rb^2_{sol} ou Cs^2_{sol}, augmente de $3^c,42$ de K^2 à Rb^2 et de $4^c,07$ de Rb^2 à Cs^2; ces deux nombres doivent être regardés comme très voisins, surtout si l'on remarque que chacun d'eux résulte de huit données expérimentales différentes. M. de Forcrand (20) a montré que la quantité de chaleur dégagée par la combinaison d'un même halogène avec K_{sol}, Rb_{sol} ou Cs_{sol} croît, comme le poids atomique du métal, à peu près de la même quantité de K à Rb et de Rb à Cs : cette règle se retrouve si l'on considère au lieu d'un halogène l'anion complexe $CuCl^4$.

Il y a cependant lieu d'observer que les quantités de chaleur dégagées par l'union de K^2, Rb^2 ou Cs^2 avec $CuCl^4$ diffèrent plus entre elles que les quantités de chaleur dégagées par l'union de K^2, Rb^2 ou Cs^2 avec Cl^2, de même que les chaleurs de dissolution des trois chlorures doubles anhydres diffèrent plus entre elles

(19) Urbain et Sénéchal, *Introduction à la chimie des Complexes*, p. 426.

(20) de Forcrand, *Ann. Chim. Phys.* (8), 1911, t. 24, pp. 260 et 264. Ayant adopté $-4^c,45$ au lieu de $-4^c,40$ pour chaleur de dissolution de KCl, nous avons pris $104^c,10$ au lieu de $104^c,05$ pour chaleur de combinaison de Cl_{gaz} avec K_{sol}.

que les chaleurs de dissolution de 2 KCl, 2 RbCl ou 2 CsCl. Les différences entre les trois métaux alcalins sont pins accusées lorsqu'ils sont unis à l'anion complexe $CuCl^4$ que lorsqu'ils sont unis au chlore.

Sels hydratés. — MM. Urbain et Sénéchal (19) ont fait remarquer que dans les chlorures doubles hydratés « les deux molécules d'eau paraissent bien devoir être considérées comme de l'eau de constitution. L'eau d'addition ne modifierait pas sensiblement la couleur du sel, alors que l'eau de constitution déplace le spectre d'absorption dans le sens des faibles longueurs d'onde ».

Les travaux de Mlle Feytis (21) sur les coefficients d'aimantation moléculaire conduisent à la même conclusion en montrant que les sels : $CuCl^2.2KCl.2H^2O$ et $CuCl^2.2KCl$ sont de types nettement différents.

La chaleur de combinaison des deux molécules d'eau étant influencée d'une manière irrégulière par le métal alcalin, il ne semble pas probable qu'elles se trouvent dans un anion complexe $Cu\begin{matrix}Cl^4\\(H^2O)^2\end{matrix}$. Elles sont vraisemblablement dans la dépendance de tous les éléments du sel.

L'étude des sels $CuCl^2.2NH^4Cl.2H^2O$, $CuCl^2.2KCl.2H^2O$, $CuCl^2.2RbCl.2H^2O$ par les rayons X a d'autre part conduit Hendricks et Dickinson (22) à attribuer à ces corps une structure qui les rapproche des sels doubles.

Si on cherche à calculer les chaleurs de formation des trois sels $CuCl^4K^2$, $CuCl^4Rb^2$ et $CuCl^4Cs^2$ par addition de nombres correspondant à chacun des corps simples constituants, en fixant dans les trois sels les mêmes nombres pour les corps communs, on doit faire correspondre à K^2_{sol}, Rb^2_{sol} et Cs^2_{sol}, des nombres qui augmentent de quantités à peu près égales de K^2 à Rb^2 (3c,42) et de Rb^2 à Cs^2 (4c,07).

Si on veut faire un calcul semblable pour les trois sels hydratés $CuCl^2.2KCl.2H^2O$, $CuCl^2.2RbCl.2H^2O$, $CuCl^2.2CsCl.2H^2O$, il faut au contraire attribuer à K^2_{sol}, Rb^2_{sol} et Cs^2_{sol}, des nombres qui augmentent de quantités très inégales de K^2 à Rb^2 (5c,96) et de Rb^2 à Cs^2 (0c,56).

Il serait intéressant d'examiner si l'étude par les rayons X conduit pour $CuCl^2.2CsCl.2H^2O$ aux mêmes résultats que pour $CuCl^2.2KCl.2H^2O$ et $CuCl^2.2RbCl.2H^2O$.

Comparaison avec les chlorures doubles $CuCl^2.2NH^4Cl$ et $CuCl^2.2NH^4Cl.2H^2O$.

Nous avons trouvé (23) pour chaleur de dissolution de :

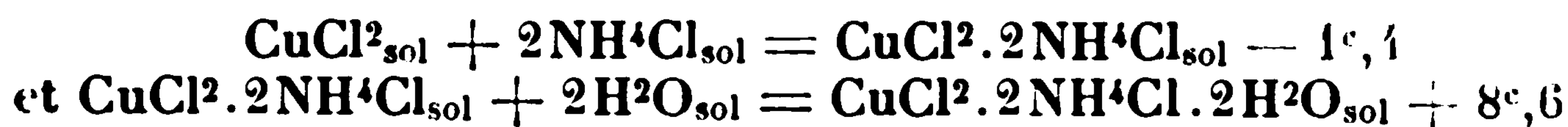
$CuCl^2.2NH^4Cl$ 4c,7
et de $CuCl^2.2NH^4Cl.2H^2O$ .... — 7c,0

à 15° dans 10 litres d'eau environ.

(21) Mlle Feytis. *C. R.*, t. **156**, 1913, p. 886; Mme Cotton-Feytis, *Ann. de Chim.* (10), 1925, t. **4**, p. 75.
(22) Hendricks et Dickinson, *Journ. Am. chem. Soc.*, 1927. t. **49**, p. 2149.
(23) Bouzat et Chauvenet, *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 40.

Le mélange de $CuCl^2_{diss}$ (une mol. dans 4 lit.) et de $2NH^4Cl_{diss}$ (2 mol. dans 4 lit.) ne produit pas de phénomène thermique appréciable.

Avec ces données, le calcul indique qu'à 15° :



$$CuCl^2_{sol} + 2NH^4Cl_{sol} = CuCl^2.2NH^4Cl_{sol} - 1^{c},4$$
$$\text{et } CuCl^2.2NH^4Cl_{sol} + 2H^2O_{sol} = CuCl^2.2NH^4Cl.2H^2O_{sol} + 8^{c},6$$

Les chaleurs de dissolution des sels $CuCl^4M^2$, où M représente NH^4, K, Rb. ou Cs, décroissent dans l'ordre NH^4, K, Rb, Cs, qui est aussi l'ordre dans lequel décroissent les chaleurs de dissolution des chlorures NH^4Cl, KCl, RbCl, CsCl. Les chaleurs de formation des sels $CuCl^4M^2$ à partir de $CuCl^2_{sol}$ et de $2HCl_{sol}$ croissent dans ce même ordre où le poids représenté par M va en augmentant.

Les quantités de chaleur dégagées par la combinaison des chlorures doubles anhydres avec $2H^2O$ croissent dans l'ordre tout différent : Cs, K, Rb, NH^4.

Wyrouboff(1) a déjà indiqué que $CuCl^2.2KCl.2H^2O$ est beaucoup plus facile à déshydrater que $CuCl^2.2NH^4Cl.2H^2O$.

Comparaison avec les sulfates et les séléniates doubles.

Robert Martin Caven et John Ferguson (24) ont étudié la déshydratation des sulfates doubles $SO^4.Cu.SO^4M^2.6H^2O$ formés par SO^4Cu et notamment : $SO^4(NH^4)^2$, SO^4K^2, SO^4Rb^2, SO^4Cs^2. Tous ces sels, soumis à l'action de la chaleur, perdent 4 molécules d'eau en donnant des hydrates à $2H^2O$. Les 4 molécules d'eau sont fixées avec une affinité qui croît dans l'ordre : K, Rb, NH^4, Cs.

La quantité de chaleur correspondant à la fixation de $2H^2O$ dans les sels $CuCl^2.2MCl.2H^2O$ croît aussi suivant l'ordre K, Rb, NH^4. Mais le sel $CuCl^2.2CsCl.2H^2O$, au lieu de retenir son eau plus énergiquement que les trois autres chlorures doubles, la perd au contraire avec beaucoup plus de facilité.

Il est intéressant de remarquer que la même anomalie se retrouve dans le sulfate $SO^4Cu.SO^4Cs^2.2H^2O$. Caven et Ferguson signalent en effet incidemment que ce corps perd toute son eau quand il est chauffé à l'air libre à la température de 75°, tandis que les sulfates correspondants formés par le potassium, le rubidium et l'ammonium ne perdent pas d'eau dans ces conditions au-dessous de 100°. $SO^4Cu.SO^4Cs^2.2H^2O$ est aussi, d'après les mêmes auteurs, le seul de ces dihydrates qui, placé dans le vide en présence d'acide sulfurique, perde ses $2H^2O$ dès la température ordinaire.

Depuis la publication de nos expériences (11), Caven et Ferguson (25), puis Ferguson (26), ont étudié la déshydratation de divers sulfates et séléniates doubles du type $SO^4M''.SO^4M'^2.6H^2O$ ou $SeO^4M''.SeO^4M'^2.6H^2O$, M″ représentant : Cu, Co, Zn, Ni, Cd, Mn et M′ : K, Rb, Cs ou NH^4. Ces sels chauffés perdent $4H^2O$ et donnent des dihydrates. L'affinité avec laquelle les quatre molécules

(24) Caven et Ferguson, *Journ. chem. Soc.*, 1922, t. **121**, p. 1406.
(25) Caven et Ferguson, *Journ. chem. Soc.*, 1924, t. **125**, p. 1307.
(26) Ferguson, *Journ. chem. Soc.*, 1925, t. **127**, p. 2096.

d'eau sont fixées dans les sels d'un même métal bivalent M'' et d'un des métaux ou radicaux univalents M', croît dans tous les cas suivant l'ordre : K. Rb, NH^4; le césium au contraire occupe un rang assez variable suivant le métal M'' auquel il est associé.

Toutefois, l'anomalie présentée par le césium est plus marquée dans le chlorure double $CuCl^2.2CsCl.2H^2O$ que dans les sulfates et séléniates doubles renfermant 6 molécules d'eau, car l'eau est fixée dans ce sel avec beaucoup moins d'affinité que dans les chlorures doubles correspondants formés par le cuivre avec le potassium, le rubidium ou l'ammonium, tandis que dans les sulfates et séléniates doubles $SO^4M''.SO^4M'^2.6H^2O$ et $SeO^4M''.SeO^4M'^2.6H^2O$ étudiés par Caven et Ferguson, les quatre molécules d'eau sont fixées avec une affinité qui varie assez peu suivant que M' est Cs ou bien K, Rb ou NH^4 (27).

Résumé. — Nous avons déterminé les chaleurs de dissolution des sels $CuCl^2.2MCl$ et $CuCl^2.2MCl.2H^2O$ (M étant K, Rb ou Cs) et leur variation avec la température entre 10° et 20°. Ces variations sont relativement grandes, de telle sorte qu'il est indispensable, en indiquant une des chaleurs de dissolution, de préciser la température à laquelle elle se rapporte.

Nous avons de plus calculé les chaleurs de formation des sels anhydres et des sels hydratés.

Le sel $CuCl^2.2CsCl.2H^2O$ présente une anomalie au point de vue de l'affinité avec laquelle l'eau y est fixée : cette anomalie se retrouve dans $SO^4Cu.SO^4Cs^2.2H^2O$.

N° 121. — Détermination des raies ultimes des spectres de quelques éléments à l'état gazeux; par M. BOUCHETAL de LA ROCHE.

(29.7.1929.)

Dans l'analyse des mélanges gazeux, le spectroscopiste peut employer pour l'excitation d'un spectre deux modes principaux, soit le tube Plucker, soit l'étincelle électrique jaillissant entre électrodes métalliques au sein du gaz à étudier.

L'emploi du tube Plucker est peu commode pour le chimiste et demande pour sa mise en œuvre un matériel spécial.

Le second mode opératoire est au contraire fort simple d'emploi.

J'ai donc cherché à déterminer quelle était, dans le cas de l'excitation du spectre par étincelle jaillissant au sein d'atmosphère gazeuse, la sensibilité des réactions spectrales et quelles étaient les raies ultimes des gaz.

Le mot raie ultime doit être pris ici au sens indiqué par de Grammont, c'est-à-dire les dernières raies visibles quand on fait décroître la teneur en élément considéré dans un mélange.

D'autre part, la recherche de ces raies n'est légitime qu'autant

(27) Mme COTTON-FEYTIS, *Ann. de Chim.* (10), 1925, t. 4, p. 76, a montré d'autre part que, par son coefficient d'aimantation moléculaire, $CuCl^2CsCl$ diffère de $CuCl^22KCl$, $CuCl^22NH^4Cl$, $CuCl^2KCl$ et $CuCl^2NaCl$.

que l'on se place dans des conditions d'excitation déterminées en ce qui concerne la capacité du condensateur de décharge, la self-induction du circuit, la distance des électrodes.

On sait en effet que, suivant le mode et la puissance de l'excitation, on obtient des spectres différents pour un même élément. Le spectre obtenu étant, soit celui de l'atome neutre, soit celui de l'atome une fois ou plusieurs fois ionisé.

Dans ces déterminations, le circuit électrique est constitué par une bobine d'induction alimentée par une tension alternative de 110 volts et donnant à circuit ouvert environ 15.000 volts.

La bobine charge un condensateur de 0,02 microfarad qui se décharge à travers le gaz entre des électrodes métalliques, de préférence en aluminium.

La distance explosive est de 2 m/m; aucune bobine de sels n'est interposée dans le circuit de décharge.

Pour obtenir les raies ultimes telles qu'elles sont définies plus haut, il a fallu faire jaillir l'étincelle dans des mélanges du gaz expérimenté avec un gaz diluant ne réagissant pas autant que possible sur celui-là et suivant des teneurs successives décroissantes et connues.

Il fallait donc d'une part, obtenir ces mélanges, d'autre part les introduire successivement dans l'enceinte ou jaillit l'étincelle.

Comme beaucoup de gaz ne peuvent être manipulés ni sur l'eau ni sur le mercure, j'ai employé le moyen suivant :

Un grand ballon en verre pyrex est muni de trois tubulures, l'une de grosse section le met en communication avec une pompe à vapeur de mercure; elle comporte un robinet permettant d'isoler le ballon de la pompe; la 2e par un rodage permet de iixer une cloche en verre de 3 centimètres de diamètre sur 7 centimètres de long. Cette cloche reliée au ballon par une de ces extrémités est fermée à l'extrémité opposée par une lame de quartz transparente collée à la picéine.

Perpendiculairement à son axe, près de la lame de quartz, la cloche est traversée par deux électrodes métalliques soudées an verre.

La 3e tubulure, munie d'un robinet permet d'adapter au ballon successivement des récipients en verre sphériques ou cylindriques, munis à leurs extrémités de robinets en verre et dont les capacités sont avec celles du grand ballon dans des rapports connus, 10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, par exemple.

Ces différents récipients sont remplis du gaz à expérimenter.

Pour mélanger celui-ci avec le gaz servant à le diluer, on fait le vide dans le grand ballon en faisant passer la décharge électrique dans la cloche qui est en communication avec lui et celà jusqu'à ce que la fluorescence cathodique disparaisse et que la décharge cesse de passer, ce qui correspond à un vide élevé. Puis on isole le ballon de la pompe par les robinets, on met un des petits récipients en communication avec le grand ballon par la manœuvre d'un autre robinet. Le gaz se détend et remplit le ballon. Enfin on ramène le grand ballon à la pression atmosphérique en faisant

rentrer, par la manœuvre d'un antre robinet, le gaz diluant, en faisant passer ce gaz à travers la petite capacité.

Le gaz diluant, en traversant celle-ci, achève d'entraîner dans le ballon le gaz expérimenté et le ballon et la cloche se trouvent remplis à la pression atmosphérique d'un mélange en proportions déterminées.

Un tube barométrique permet de maintenir la pression égale à la valeur atmosphérique.

A ce moment, on fait jaillir l'étincelle dont l'image est projetée sur la fente du spectrographe par une lentille et on prend le spectrogramme.

On recommence cette série d'opérations pour chaque capacité et on finit par avoir sur la même plaque les spectrogrammes superposés des mélanges de gaz à teneur décroissante sur lesquels il est possible de rechercher les raies sensibles du spectre du gaz expérimenté.

Les clichés ont été obtenus pour la partie visible avec un spectrographe à vision directe donnant des images de 14 cm de longueur entre les longueurs d'onde $\lambda = 6.500$ et $\lambda = 3.600$ avec des poses de 5 minutes, et pour la partie ultra-violette avec un spectrographe en quartz, modèle Cornu, donnant des spectres de 20 cm. de longueur entre les longueurs d'onde 5.000 et 2.200 avec des poses de 45 secondes.

Les résultats ont été condensés dans des tableaux montrant l'apparition des raies avec l'accroissement de la teneur du gaz expérimenté.

Hydrogène (gaz diluant : azote)

λ	Teneur en hydrogène								
	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	3×10^{-3}	10^{-2}	5×10^{-2}	10^{-1}	
6.563.	+	+	+	+	+	+	+	+	Raie ultime
4.861.						+	+	+	
4.340.							+	+	

Les raies 4.861 et 4.340 apparaissent sous forme de bandes larges. La seule raie sensible est la raie 6.363; elle est visible avec des teneurs inférieures à 10^{-6}.

TABLEAUX

Chlore

λ	Teneur en chlore							
	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	3×10^{-3}	10^{-2}	5×10^{-2}	10^{-1}
6.407	....	....	....	....	....	+	+	+
5.460	....	....	....	+	+	+	+	+
5.443	....	....	....	....	+	+	+	+
5.423	....	....	....	....	+	+	+	+
5.392	....	....	+	+	+	+	+	+
5.218	....	....	....	+	+	+	+	+
5.221	....	....	....	....	+	+	+	+
5.103	....	....	....	....	+	+	+	+
5.099	....	....	....	....	+	+	+	+
5.078	....	....	....	....	....	+	+	+
4.917	....	....	....	....	+	+	+	+
4.904	....	....	....	+	+	+	+	+
4.896	....	....	....	+	+	+	+	+
4.819	....	....	+	+	+	+	+	+
4.810	....	....	....	+	+	+	+	+
4.794	....	....	....	+	+	+	+	+
4.740	....	....	....	....	....	+	+	+
4.592	....	....	....	....	+	+	+	+
4.373	....	....	....	....	....	+	+	+
4.343	....	....	....	....	....	+	+	+
4.307	....	....	....	+	+	+	+	+
4.291	....	....	....	....	+	+	+	+
3.868	....	....	....	....	+	+	+	+
3.861	....	....	....	....	+	+	+	+
3.851	....	....	....	....	....	+	+	+
3.805	....	....	....	....	....	+	+	+
3.799	....	...	....	....	....	+	+	+
3.340	....	....	....	....	+	+	+	+
3.190	....	....	....	....	+	+	+	+
2.965	....	....	....	....	....	+	+	+
2.907	....	....	....	....	....	....	+	+
2.710	....	....	+	+	+	+	+	+
2.691	....	....	+	+	+	+	+	+
2.688	....	....	....	....	+	+	+	+
2.685	....	....	+	+	+	+	+	+
2.665	....	....	....	....	+	+	+	+
2.610	....	....	....	+	+	+	+	+
2.577	....	....	....	....	+	+	+	+
2.529	....	....	....	....	....	+	+	+
2.412	....	....	....	....	+	+	+	+

Les lignes de ce spectre semblent appartenir au spectre Cl II. Les raies ultimes seraient les raies du groupe 2.710-2.691-2.688-2.685. En réalité il n'y a pas de raies de très grande sensibilité.

Brome (gaz diluant : azote).

λ	Teneur en brome							
	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	3×10^{-3}	10^{-2}	5×10^{-2}	10^{-1}
3.693.......	....	....	....	....	....	....	+	—
3.551.......	....	....	....	....	....	....	+	—
3.540.......	....	....	....	....	....	....	—	—
3.525.......	....	....	....	....	....	....	+	—
3.517.......	....	....	....	....	....	....	+	+
3.506.......	....	....	....	....	....	....	+	+
3.447.......	....	....	....	....	....	....	+	—
3.417.......	....	....	....	....	....	....	+	+
3.343.......	....	....	....	....	....	....	+	—
3.282.......	....	....	....	....	....	....	+	+
3.233.......	....	....	....	....	....	....	—	+
3.198.......	....	....	....	....	....	....	+	—
3.174.......	....	....	....	....	....	....	+	+
3.167.......	....	....	....	....	....	....	+	—
3.147.......	....	....	....	....	....	....	—	—
3.117.......	....	....	....	....	....	....	+	—
3.020.......	....	....	....	....	....	....	—	+
2.993.......	....	....	....	....	....	....	+	+
2.968/61....	....	....	....	....	....	—	+	+
2.907.......	....	....	....	....	....	....	+	—
2.901.......	....	....	....	....	....	....	+	+
2.842.......	....	....	....	....	—	—	+	—

Toutes ces raies appartiennent au spectre Br III.

Le brome ne donne pas dans ces conditions de raies très sensibles'; la raie = 2.842 est peu visible à la teneur en brome de 3×10^{-3}. A la teneur 5×10^{-2}, brusquement le spectre de BrIII se développe.

Le brome a été introduit à l'état d'acide bromhydrique.

Fluor (gaz diluant : azote).

λ	Teneur en fluor							
	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	3×10^{-3}	10^{-2}	5×10^{-2}	10^{-1}
6.780.......							+	+
3.505.......					+	+	+	+
3.502.......			+	+	+	+	+	+
3.501.......			+	:	..	+	..	+
3.201.......					-	...	+	...
3.151.......						-	-	-
3.149.......						...	...	...

Le fluor a été observé à l'état de fluorure de silicium et de fluorure de bore; il ne donne pas de raies de grande sensibilité. La raie ultime serait le triplet 3.505-3.502-3.501 dont les deux dernières composantes sont encore visibles à la teneur de 10^{-4} et peut-être 10^{-5}.

Soufre (gaz diluant : azote).

λ	Teneur en soufre							
	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	3×10^{-3}	10^{-2}	3×10^{-2}	10^{-1}
5.640.......					:	+	..	+
5.433.......					+	-	.	...
4.812.......						-	+	..
4.174.......					:	:	+	-
4.294.......					..	..	..	+
4.285.......					+	+	+	-
4.253.......								..
4.162.......					+	..	+	-
3.717.......					:	...	...	-
3.669.......						...	+	-
3.632.......					.	.	...	..

Le soufre est à l'état gazeux sous la forme de SO^2.

Les raies les plus sensibles et les plus faciles à caractériser sont les raies $\lambda = 5.640$ et 5.433.

Phosphore (gaz diluant : azote)

λ	Teneur en phosphore							
	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	3×10^{-3}	10^{-2}	5×10^{-2}	10^{-1}
6.032.......	....	....	+	—	+	+	+	—
6.017.......	....	....	+	—	+	—	—	—
5.420.......	....	....	+	—	+	—	—	- -
5.381.......	....	....	....	—	- - -	—	—	—
5.283.......	....	....	....	- - -	+	- -	- - -	—
5.245.......	....	....	-	- - -	-	- -	-	—
4.222.......	....	....	·		·	- -	-	- -
3.419.......	....	....	....	....	....	-	-	-
3.309.......	....	....	....	....	....	....	....	- - -
3.234.......	....	....	....	-	-			-
2.555.......	....	....	....	+	-	-	- - -	-
2.553.......	....	....	....	- -	- - -	- -	—	- - -
2.535.......	....	....	....	- -	- - -	- -	·	-
2.534.......	....	....	+	+	+	- -	- -	-
2.498.......								

Les raies ultimes sont les raies de longueurs d'onde λ = 4.222 et λ 2.534.

Le phosphore était introduit à l'état de PH^3; il est à remarquer qu'à cet état, les lignes ultimes ne semblent pas les mêmes que celles indiquées par de Grammont pour le phosphore à l'état solide qui sont les raies λ = 2.553 et λ = 2.535. Bien que ces raies soient très persistantes, elles le sont moins que celles citées plus haut.

Bore (gaz diluant : azote)

λ	Teneur en bore							
	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	3×10^{-3}	10^{-2}	5×10^{-2}	10^{-1}
6.361.......						+	+	+
4.351.......			+	+	+	+	—	-
2.498.......		+	+	+	+	+	- -	-
2.457.......		+	+	+	+	- -	-	-

Le bore est à l'état de fluorure.

La raie double λ = 2.498 et 2.497 est la raie ultime; elle est particulièrement caractéristique.

Carbone (gaz diluant : azote)

λ	Teneur en carbone							
	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	3×10^{-3}	10^{-2}	5×10^{-2}	10^{-1}
4.266.......	+	+	+	+	+	+	+	+
2.838.......						+	+	+
2.512.......	+	+	+	+	+	+	+	+
2.509.......							+	+
2.478.......				+	+	+	+	+
2.289.......	+	+	+	+	+	+	+	+

Le carbone est à l'état de gaz carbonique.

Les raies λ = 2.512 et λ = 2.297 sont les raies à rechercher dans la partie ultra-violette. La raie 2.297 est particulièrement facile à retrouver, car elle se détache très nettement dans une région pauvre en raies.

La raie 4.266 est une raie de très grande sensibilité se détachant nettement dans une partie du spectre où elle est isolée et bien visible.

Silicium (gaz diluant : azote)

λ	Teneur en silicium							
	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	3×10^{-3}	10^{-2}	5×10^{-3}	10^{-1}
6.365.......	....	....	+	+	+	+	+	+
5.040.......	....	....	+	+	+	+	+	+
4.565.......	....	....	....	....	—	—	+	+
4.131.......	....	....	....	+	+	+	+	+
4.128.......	....	....	....	+	+	+	+	+
3.906.......	....	....	....	+	+	+	+	+
3.865.......	....	....	+	+	+	+	+	+
3.856.......	....	....	....	+	+	+	+	+
2.988.......	....	....	....	+	+	+	+	+
2.881.......	.. +	+	+	+	+	+	+	+
2.542.......	....	....	—	+	+	+	+	+
2.529.......	....	+	+	+	+	+	+	+
2.524.......	....	+	+	+	+	+	+	+
2.519.......	.. +	+	+	+	+	+	+	+
2.514.......	....	+	+	+	+	+	+	+
2.435.......	....	+	+	+	+	+	+	+

Les raies ultimes sont les raies 2.881 et 2.519 mais tout le groupe de raies de longueur d'onde λ = 2.529-2.524-2.519-2.514 représente des raies de grande sensibilité et d'identification facile.

Azote gaz (diluant : hydrogène)

λ	Teneur en azote							
	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	3×10^{-3}	10^{-2}	5×10^{-2}	10^{-1}
5.676.......								+
5.667.......								+
5.008.......							+	+
5.003.......							+	+
4.643.......	−	+	+	−	−	+	−	+
4.631.......			+	·	+	+	+	−
4.453.......								+
4.447.......					−	−	−	+
4.434.......							−	−
4.242.......							−	−
4.237.......							−	−
4.229.......								+
4.042.......								−
3.995.......							+	+
3.437.......							−	−
3.332.......						−	−	−
3.007.......							−	−

Les raies les plus sensibles sont les raies 4.643 et 4.631.

N° 122. — Contribution à l'étude de quelques dérivés de l'acide undécylénique ; par Jeanne LÉVY et François WELLISCH.

(21.7.1929.)

Depuis que Prilesjaieff a donné une méthode permettant de fixer une molécule d'oxygène sur une fonction éthylénique, la préparation de nombreuses substances à fonction oxyde d'éthylène a pu être envisagée.

Bien que la fixation de l'oxygène sur les éthers cinnamiques n'ait pu être effectuée ni par Boeseken (1) ni par nous-mêmes, nous avons essayé d'utiliser la méthode d'oxydation par l'acide perbenzoïque pour transformer en fonction oxyde d'éthylène la double liaison de certains éthers-sels dans lesquels une chaîne longue sépare les deux fonctions éthylénique et éther-sel. Dans ce cas la fixation de l'oxygène a lieu sur la liaison non saturée.

Nous avons traité, en particulier, quelques éthers-sels de l'acide undécylénique par l'acide perbenzoïque et nous avons isolé, sans

(1) Boeseken, *Rec. Trav. Chim. P.-B.*, 1922, t. 41, p. 205.

aucune difficulté, les oxydes d'éthylène correspondants aux éthers méthylique et éthylique de l'acide undécylénique.

Encouragés par ces premiers résultats, nous avons par le même procédé transformé en fonction oxyde d'éthylène la fonction éthylénique des alcools éthyléniques $CH^2{=}CH{-}(CH^2)^8{-}COH{-}(R)^2$ et des cétones éthyléniques $CH^2{=}CH{-}(CH^2)^8{-}CO{-}R$. Dans ces deux séries nous avons pu facilement isoler des produits à fonction complexe oxydes d'éthylène-alcools et oxydes d'éthylène-cétones. Ces produits tantôt liquides, tantôt solides, ont des constantes physiques bien définies. Leur structure est déterminée soit par leur transformation en milieu acide en leurs isomères cétoniques ou aldéhydiques, soit par leur hydratation en glycols correspondants par fixation des éléments de l'eau.

En définitive, nous avons préparé deux séries de produits à plusieurs fonctions; les uns possédant à côté de la fonction oxyde d'éthylène, soit la fonction éther-sel, soit la fonction alcool, soit la fonction cétone, les autres possédant à côté de deux fonctions alcools voisines primaire et secondaire, soit la fonction éther-sel, soit la fonction alcool, soit la fonction cétone.

I. — *Dérivés ayant dans leur molécule, à côté d'autres fonctions, la fonction oxyde d'éthylène.*

1° *Oxydes d'éthylène-éthers-sels*, $\underbrace{CH^2.O.CH}.(CH^2)^8.COOR$. Ces substances ont été préparées par action de l'acide perbenzoïque sur l'undécylénate de méthyle et l'undécylénate d'éthyle.

2° *Oxydes d'éthylène-alcools* $\underbrace{CH^2.O.CH}.(CH^2)^8COH(R)^2$. Ces composés ont été préparés par oxydation au moyen de l'acide perperbenzoïque des alcools tertiaires éthyléniques $CH^2{=}CH.(CH^2)^8.COH(R^2)$ obtenus eux-mêmes par condensation de l'undécylénate d'éthyle avec les halogénures de magnésium-alcoyle.

Il a été préparé 3 oxydes d'éthylène-alcools dans lesquels R est soit un éthyle, soit un propyle, soit un phényle.

3° *Oxydes d'éthylène-cétones*, $\underbrace{CH^2.O.CH}.(CH^2)^8.CO.R$. Ces composés ont été préparés par action de l'acide perbenzoïque sur les cétones éthyléniques $CH^2{=}CH.(CH^2)^8.CO.R$ obtenues elles-mêmes par condensation des halogénures de magnésium-alcoyle avec l'amide undécylénique.

Il a été préparé 3 oxydes d'éthylène-cétones dans lesquels R est soit un éthyle, soit un propyle, soit un phényle.

II. — *Dérivés ayant dans leur molécule, à côté d'autres fonctions, deux fonctions alcools voisines primaire et secondaire.*

1° *Glycols-éthers-sels* $CH^2OH{-}CHOH{-}(CH^2)^8{-}COOR$. Ces composés ont été obtenus par hydratation des oxydes d'éthylène éthers-sels énumérés ci-dessus.

Il a pu être préparé deux de ces glycols-éthers-sels dans lesquels R est soit un méthyle, soit un éthyle.

2° *Triols* $CH^2OH-CHOH-(CH^2)^8COH(R)^2$. L'hydratation des oxydes d'éthylène-alcools énumérés ci-dessus permet d'isoler des triols $CH^2OH-CHOH-(CH^2)^8-COH(R)^2$ dans lesquels R est un éthyle ou un propyle.

3° *Glycols cétones*, $CH^2OH-CHOH-(CH^2)^8-CO-R$. L'hydratation des oxydes d'éthylène cétones ci-dessus décrits fournit les glycols-cétones $CH^2OH-CHOH-(CH^2)^8-CO-R$, dans lesquels R est un éthyle, un propyle, ou un phényle.

Partie expérimentale.

Nous avons préparé d'une part quelques dérivés de l'undécylénate de méthyle et d'éthyle et d'autre part quelques dérivés de l'undécylénamide.

A) *Dérivés de quelques éthers-sels de l'acide undécylénique.*

Nous avons préparé à partir de l'undécylénate de méthyle et de l'undécylénate d'éthyle les oxydes et les glycols éthers-sels correspondants. D'autre part nous avons fait réagir sur l'undécylénate d'éthyle quelques halogénures de magnésium-alcoyles et sur les alcools éthyléniques ainsi formés l'acide perbenzoïque; en outre, à partir des oxydes alcools ainsi obtenus nous avons préparé par hydratation de la fonction oxyde les triols correspondants.

I. *Oxyde d'undécylénate de méthyle*, $CH^2-O-CH-(CH^2)^8-COOCH^3$ (les deux carbones CH^2 et CH reliés).

1° *Préparation.* — Cet oxyde a été préparé par action de l'acide perbenzoïque en solution chloroformique sur l'éther-sel précédent. L'acide perbenzoïque est préparé suivant la méthode de Prilesjaieff (2). Dans une solution chloroformique d'acide perbenzoïque contenant $3^{gr},1$ d'oxygène actif on ajoute 23 gr. d'undécylénate de méthyle dissous dans 60 cm³ de chloroforme et on maintient la solution dans l'eau glacée. On l'abandonne ainsi jusqu'au lendemain en faisant de temps en temps des prises d'essais et en dosant l'oxygène actif inutilisé. De cette façon on suit la vitesse de l'oxydation. Au bout de 24 heures il reste encore la moitié de l'oxygène actif qui ne s'est pas fixé à la température du laboratoire sur la double liaison; on chauffe alors au bain-marie vers 50° pendant 4 à 5 h. jusqu'à ce que tout l'oxygène, sauf l'excès, se fixe sur l'éther-sel.

On neutralise alors avec de la soude diluée, on décante et on sèche la solution chloroformique sur du sulfate de soude anhydre. On évapore au bain-marie le chloroforme et on distille le résidu à 148-153° sous 15 mm. $D_{17}^{0} = 0,959$, $N_D^{24} = 1,447$. Cet oxyde ne se combine ni à la semicarbazide ni à l'hydroxylamine.

Analyse. — Substance $0^g,1581$; CO^2, $0^g,3883$; H^2O, $0^g,1470$. — Trouvé : C 0/0, 66,90; H 0/0, 10,34. — Calculé pour $C^{12}H^{22}O^3$: C 0/0, 67,29; H 0/0, 10,26.

2° *Préparation de l'undécane-diol-10.11-ate-1 de méthyle.* $CH^2OH-CHOH-(CH^2)^8-COOCH^3$. — Ce glycol a été préparé par

(2) Prilesjaieff, *D. ch. G.*, 1909, t. **42**, p. 4811. — Jeanne Lévy et R. Lagrave, *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. **37**, p. 1587.

action de l'eau sur l'oxyde précédent. Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant on fait bouillir 8 g. d'oxyde avec 160 cm^3 d'eau et quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Après une ébullition de 3 à 4 jours on entraîne le contenu du ballon à la vapeur d'eau et on se débarrasse ainsi de l'oxyde non entré en réaction. Le résidu est extrait à l'éther et la solution éthérée est séchée sur du sulfate de soude anhydre. Après distillation de l'éther il reste un résidu qui se prend en masse et qui, cristallisé dans l'éther de pétrole, fond à 56-57°. (Rendement 44 0/0.)

Analyse. — Substance 0g,1721 ; CO^2, 0g,3901 : H^2O 0/0, 0g,1637. — Trouvé : C 0/0, 61,82; H 0/0, 10,58. — Calculé pour $C^{12}H^{24}O^4$: C 0/0, 62,07; H 0/0, 10,34.

II. *Oxyde d'undécylénate d'éthyle.* CH^2-O-CH-$(CH^2)^8$-$COOC^2H^5$.

1° *Préparation.* — Pour préparer cet oxyde on dissout 25 g. d'undécylénate d'éthyle dans 80 cm^3 de chloroforme et on l'ajoute peu à peu à une solution chloroformique d'acide perbenzoïque contenant 2g,1 d'oxygène actif. Des dosages successifs de l'oxygène non utilisé nous ont permis de suivre la marche de l'oxydation. En 24 heures la moitié de l'oxygène n'a pas encore réagi. On chauffe alors 5 à 6 heures à 50° au bain-marie à reflux pour terminer l'oxydation. La solution chloroformique est neutralisée par la soude au dixième et le chloroforme est séché et distillé. L'oxyde ainsi isolé est un produit incolore bouillant à 164-168° sous 16 mm. D_{22}^{22} = 0,810; N_D^{21} = 1,445.

Analyse. — Substance 0g,1682; CO^2, 0g,4229; H^2O, 0g,1625. — Trouvé : C 0/0, 68,58; H 0/0, 10,74. — Calculé pour $C^{13}H^{24}O^3$: C 0/0, 68,42; H 0/0, 10,52.

2° *Isomérisation. Formation de l'undécanone-2-ate-11-d'éthyle.* — Cet oxyde distillé à la pression atmosphérique ne se transforme pas. Pour provoquer son isomérisation nous avons dû le distiller en présence de chlorure de zinc anhydre. Le produit bouillonne, il est alors transvasé dans un autre ballon, et distillé à 180-190° sous 17 mm. D_4^0 = 0,899 ; N_D^{18} = 1,441. Sa semicarbazone est fusible à 108-109°, après cristallisation dans l'alcool.

Dosage d'Ag dans la semicarbazone (Dumas). — Subst., 0g,1239 ; N, 16cm3,50 à 16° sous 750 mm. — Trouvé : N 0/0, 15,42. — Calculé pour $C^{14}H^{27}N^3O^3$: N 0/0, 14,73.

Ce produit ne réduit ni le nitrate d'argent ammoniacal, ni la liqueur de Fehling de telle sorte qu'on ne peut lui attribuer une formule aldéhydique. D'autre part, le dosage d'azote de sa semicarbazone montre qu'elle possède la formule $C^{12}H^{27}N^3O^3$ et qu'elle correspond à la semicarbazone d'un produit isomère de l'oxyde. Ce produit est vraisemblablement l'undécanone-2-ate-11 d'éthyle CH^3-CO-$(CH^2)^8$$COOC^2H^5$.

3° *Préparation de l'undécanediol-10-11-ate-1-d'éthyle.* CH^2OH-CHOH-$(CH^2)^8$-$COOC^2H^5$. — Ce glycol a été préparé par action de l'eau acidulée sur l'oxyde décrit ci-dessus. 15 g. d'oxyde sont traités avec 300 cm^3 d'eau à l'ébullition pendant 4 jours, en présence

d'une trace d'acide chlorhydrique. Après avoir soumis le produit de la réaction au traitement habituel, on isole avec un rendement de 60 0/0 un produit solide cristallisant bien dans l'éther de pétrole et fusible à 43-44°.

Analyse. — Subst., 0g,1462; CO^2, 0g,3394; H^2O, 0g,1453. — Trouvé C 0/0, 63,22; H 0/0, 11,04. — Calculé pour $C^{15}H^{30}O^4$: C 0/0, 63,4; C 0/0 10,57.

III. *Ethyl-3-tridécylène-12-ol-3.* $CH^2=CH-(CH^2)^8-COH(C^2H^5)^2$.

Nous avons préparé cet alcool par action du bromure de magnésium-éthyle sur l'undécylénate d'éthyle. A une solution de bromure de magnésium-éthyle préparée avec 24 g. de magnésium et 105 g. de bromure d'éthyle on ajoute 53 g. d'undécylénate d'éthyle. Après avoir isolé l'alcool au moyen du traitement habituel on le distille à 162-164° sous 17 mm., $D_0^{}$ = 0,846, N_D^{24} = 1,456.

Analyse. — Subst., 0g,1408: CO^2, 0g,4094; H^2O 0g,1712. Trouvé : C 0/0, 79,31; H 0/0, 13,40. — Calculé pour $C^{15}H^{30}O$: C 0/0, 79,64; H 0/0, 13,27.

Dérivés. 1° *Préparation de l'oxyde de l'éthyl-3-tridécylène-12-ol-3* CH^2-O-CH-$(CH^2)^8$-COH$(C^2H^5)^2$. — Cet oxyde a été préparé par oxydation de 44 g. du composé éthylénique précédent au moyen de l'acide perbenzoïque. Nous avons utilisé 3gr,3 d'oxygène actif.

Si l'oxydation n'est pas terminée après 24 heures, on chauffe à 50° au bain-marie à reflux de 3 à 4 heures. On neutralise à la soude et on isole l'oxyde formé qui bout à 187-192° sous 17 mm. D_{4}^{14} = 0,940; N_D^{24} = 1,462.

Analyse. — Subst., 0g,1583; CO^2, 0g,4824; H^2O, 0g,18. — Trouvé : C 0/0, 74,51 ; H 0/0 12,64— Calculé pour $C^{15}H^{30}O^2$: C 0/0, 74,37; H 0/0, 12,39.

2° *Préparation de l'éthyl-3-tridécane-triol-3.12.13.* CH^2OH-CHOH-$(CH^2)^8$-COH$(C^2H^5)^2$. — Ce produit a été préparé par action de l'eau acidulée à l'ébullition, pendant 4 jours sur 17 g. de l'oxyde ci-dessus décrit. L'opération, conduite à la façon habituelle, nous a fourni un produit liquide, distillant dans le vide sans décomposition à 210° sous 19 mm. et possédant les constantes physiques suivantes : D_{4}^{17} = 0,937; N_D^{21} = 1,468.

Analyse. — Subst., 0g,12475; CO^2, 0g,3145; H^2O 0g,1414. — Trouvé C 0/0, 68,88; H 0/0, 12,61. — Calculé pour $C^{15}H^{32}O^3$: C 0/0, 69,23; H 0/0, 12,30.

IV. *Propyl-4-tétradécylène-13-ol-4.* $CH^2=CH(CH^2)^8COH-(C^3H^7)^2$.

Cet alcool a été préparé par action du bromure de magnésium-propyle sur l'undécylénate d'éthyle.

Nous avons utilisé 123 g. de bromure de propyle (1 mol.) 24 g. de magnésium (1 mol.) et 53 g. d'undécylénate d'éthyle (1/4 mol.). Le produit isolé distille à 204-208 sous 13 mm., ne cristallise même pas après un refroidissement énergique et ne se combine ni à l'hydroxylamine ni à la semicarbazide. D_{4}^{17} = 0,824; N_D^{23} = 1,458. Rendement 54 0/0.

Analyse. — Subst., $0^g,17325$; CO^2, $0^g,5071$; H^2O, $0^g,1943$. — Trouvé : C 0/0, 75,86; H 0/0, 18,77. — Calculé pour $C^{17}H^{34}O$: C 0/0, 80.31; H 0/0, 13,38.

Dérivés. 1° *Préparation de l'oxyde de propyl-4-tétradécylène-13-ol-4.* CH^2-O-CH-$(CH^2)^8$-COH$(C^3H^7)^2$. — 20 g. de l'alcool précédent sont dissous dans 80 cm³ de chloroforme. Dans cette solution on ajoute peu à peu une solution chloroformique d'acide perbenzoïque contenant $1^g,4$ d'oxygène actif. On neutralise, après un contact prolongé, par la soude et on isole l'oxyde formé, qui distille à 175-185° sous 17 mm. $D_{17}^{17} = 0,855$; $N_D^{21} = 1,451$. L'oxyde est un liquide incolore qui ne cristallise pas dans un mélange réfrigérant et ne se combine pas à la semicarbazide.

Analyse. — Subst., $0^g,1338$; CO^2, $0^g,3683$; H^2O, $0^g,15$. — Trouvé : C 0/0, 75,08; H 0/0, 12,45 — Calculé pour $C^{17}H^{34}O^2$: C 0/0, 75,55 ; H 0/0, 12,59.

2° *Préparation du propyl-4-tétradécanetriol-4.13.14.* CH^2OH-CHOH-$(CH^2)^8$-COH-$(C^3H^7)^2$. — 12 g. de l'oxyde ci-dessus décrit sont chauffés avec 150-200 cm³ d'eau et quelques gouttes d'acide chlorhydrique. On isole le glycol formé en utilisant la technique habituelle. Le produit isolé se prend en masse après une semaine. Cristallisé dans l'éther de pétrole il fond à 79°.

Analyse. — Subst., $0^g,1526$; CO^2, $0^g,3947$; H^2O, $0^g,1776$. — Trouvé : C 0/0, 70,54 ; H 0/0, 12,94. — Calculé pour $C^{17}H^{36}O^3$: C 0/0, 70,83; H 0/0, 12,50.

V. *Diphényl-1.1-undécylène-10-ol-1.* CH^2=CH-$(CH^2)^8$-COH-$(C^6H^5)^2$.

Nous avons préparé cet alcool par action du bromure de magnésium-phényle sur l'undécylénate d'éthyle. On a utilisé 157 g. de bromure de phényle (1 mol.) 24 g. de magnésium (1 mol.) et 53 g. d'undécylénate d'éthyle (1/4 mol.).

Après avoir isolé l'alcool formé par décomposition du complexe magnésien et entraîné à la vapeur, le diphényle formé on distille le résidu dans le vide. Il reste toujours des traces de diphényle non entraîné par la vapeur qui distille vers 135-138° sous 15 mm. L'alcool éthylénique distille à 230° sous 15 mm. et possède les constantes physiques suivantes : $D_{17}^{17} = 0,949$; $n_D^{21} = 1,556$.

Analyse. — Subst., $0^g,1743$; CO^2, $0^g,5484$; H^2O, $0^g,1517$. — Trouvé : C 0/0, 85,78 ; H 0/0, 9,68. — Calculé pour $C^{23}H^{30}O$: C 0/0, 85,71; H 0/0, 9,31.

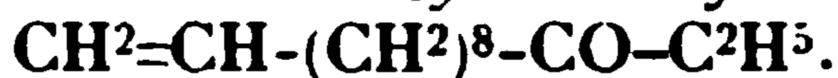
1° *Préparation de l'oxyde de diphényl-1.1-undécylène-10-ol-1.* CH^2-O-CH-$(CH^2)^8$-COH-$(C^6H^5)^2$. — Cet oxyde a été préparé par action de l'acide perbenzoïque en solution chloroformique sur le carbure précédent. L'oxyde de phényl-1.1-undécylène-10-ol-1 est un produit liquide qui distille dans le vide à 270-280° sous 17 mm. $D_{17}^{17} = 0,989$; $n_D^{21} = 1,542$.

Analyse. — Subst., $0^g,1445$; CO^2, $0^g,4347$; H^2O, 0,1169. — Trouvé : C 0/0, 82; H 0/0, 9,00. — Calculé pour $C^{23}H^{30}O^2$: C 0/0, 81,66; H 0/0, 8,87.

B) *Dérivés de l'undécylènamide.*

Nous avons préparé à partir de l'amide undécylénique fusible à 87°, quelques cétones éthyléniques, puis à partir de celles-ci les oxydes-cétones correspondants ainsi que les glycols et les amines qui en dérivent.

1. *Tridécylène-12-one-3. Syn.: Ethyl-undécylénone.*



$CH^2=CH-(CH^2)^8-CO-C^2H^5$.

Nous avons préparé cette cétone par action du bromure de magnésium-éthyle sur l'amide de l'acide undécylénique.

1° *Préparation.* — Nous avons utilisé 109 g. de bromure d'éthyle (1 mol.), 24 gr. de magnésium (1 mol.) et 46 g. de l'undécylénamide (1/4). Cette amide réagit assez difficilement avec les dérivés organo-magnésiens. Ainsi, un essai fait avec quatre molécules de bromure d'éthyle-magnésium et une molécule d'amide n'a pas donné de produit cétonique même après chauffage de 3 à 4 heures. Ce n'est qu'après un chauffage prolongé de 24 à 25 heures que nous sommes arrivés à faire réagir le réactif de Grignard sur cette amide. De cette façon nous avons obtenu l'éthyl-undécylénone avec un rendement de 55 0/0. Cette cétone distille à 138-142° sous 17 mm. $D_{17}^{17} = 0,844$; $N_D^{25} = 1,446$.

Analyse. — Subst., 0g,1328; CO^2, 0g,3863 : H^2O, 0g,1391. — Trouvé : C 0/0, 79,3; H 0/0, 11,6. — Calculé pour $C^{13}H^{24}O$: C 0/0, 79,59; H 0/0, 12,24.

a) *Semicarbazone.* — Cette semicarbazone a été préparée par action, en milieu hydro-alcoolique de la semicarbazide sur l'éthyl-undécylénone. C'est un corps blanc, bien cristallisé, fusible à 77-78°.

Dosage d'azote (Dumas). — Subst., 0g,1232 ; N, 18cm³,82 à 13° sous 756 mm. — Trouvé : N 0/0, 17,18. — Calculé pour $C^{14}H^{27}N^3O$: N 0/0, 16,60.

b) *Oxime.* — Cette oxime a été préparée par action, en milieu hydroalcoolique d'hydroxylamine sur la cétone correspondante.

C'est un produit liquide qui ne cristallise pas, même après un séjour prolongé dans un mélange réfrigérant, mais qui distille sans décomposition à 168-171° sous 15 mm.

Dosage d'azote (Microkjeldahl). — Subst. pesée, 0g,0145; subst. analysée, 0g,0029; utilisé, 0cm³,91 HCl *n*/70 qui correspondant à 0g,000182 N. — Trouvé : N 0/0, 6,26. — Calculé pour $C^{13}H^{25}NO$: N 0/0, 6,63.

c) *Chlorhydrate d'éthylundécylènamine.* — Nous avons préparé cette amine par réduction de l'oxime précédente. Nous avons essayé sans succès comme agent de réduction l'amalgame de sodium et nous avons dû avoir recours au sodium et à l'alcool absolu. Nous avons employé les quantités suivantes : pour 1 molécule d'oxime, 8 mol. de sodium et pour 1 g. de sodium, 15 cm³ d'alcool absolu. De cette façon nous avons obtenu l'amine avec un rendement de 50 0/0.

Après isolement du chlorhydrate d'éthylundécylènanine on le dissout dans l'alcool absolu dans lequel il cristallise en fines

aiguilles fusibles à 85-86°. Ce produit est anesthésique, mais très irritant.

Dosage d'azote (Microkjeldahl). — Subst. pesée 0g,0172; subst. analysée, 0g,00344 ; utilisé 1cm³,08 HCl n/70 qui correspondant à 0g,000216 N. — Trouvé N 0/0, 6,29. — Calculé pour $C^{13}H^{28}NCl$: N 0/0, 6.

2° *Préparation de l'oxyde de tridécylène-12-one-3.* $CH^2-O-CH-(CH^2)^8-CO-C^2H^5$. Cet oxyde a été préparé par action de l'acide perbenzoïque sur la tridécylène-12-one-3. A 36 g. de cétone éthylénique dissous dans 60 cm³ de chloroforme on ajoute une solution chloroformique d'acide perbenzoïque contenant 3 g. d'oxygène actif.

Le produit d'oxydation isolé à la façon habituelle, distille à 172-180° sous 21 mm. Après un refroidissement énergique il se prend en masse. Cristallisé dans l'éther de pétrole il fond à 37-38°.

Analyse. — Subst., 0g,1508; CO^2, 0g,4064; H^2O, 0g,1598. — Trouvé : C 0/0, 73,50; H 0/0, 11,78. — Calculé pour $C^{13}H^{24}O^2$: C 0/0, 73,58; H 0/0, 11,32.

L'oxyde de tridécylène-12-one-3, a été isomérisé. De plus, à partir de cet oxyde, nous avons préparé d'une part l'oxime, et par réduction de cette oxime, l'amine correspondante ; d'autre part, par action de l'eau, le glycol correspondant.

a) *Isomérisation de l'oxyde de la tridécylène-12-one-3.* — Cet oxyde ne s'isomérise par distillation à la pression atmosphérique qu'en présence d'une trace de chlorure de zinc anhydre ; il fournit alors un produit qui distille à 185-195° sous 21 mm., cristallise dans l'éther de pétrole et fond à 58-59°. Sa semicarbazone, cristallisée dans l'alcool, fournit des cristaux fusibles à 81°. Son oxime est huileux. Ce produit de formule $C^{13}H^{24}O^2$ ne réduit pas la liqueur de Fehling mais réduit le nitrate d'argent et colore le réactif de Schiff. Nous ne pouvons d'une façon certaine lui attribuer une constitution cétonique ou aldéhydique. Des essais ultérieurs seront nécessaires pour pouvoir fixer définitivement la structure de cette substance.

Analyse. — Subst., 0g,1234; CO^2, 0g,3358; H^2O, 0g,1333. — Trouvé : C 0/0, 74,22; H 0/0, 12,01. — Calculé pour $C^{13}H^{24}O^2$: C 0/0, 73,58; H 0/0, 11,32.

b) *Oxime de l'oxyde de la tridécylène-12-one-3.* — Cette oxime a été préparée à partir de 20 g. d'oxyde, suivant le mode opératoire décrit précédemment. C'est un produit liquide distillant à 165-175° sous 17 mm., $D_{18}^{18} = 0,952$; $N_D^{21} = 1,478$.

Dosage d'azote (Microkjeldahl). — Subst. pesée, 0g,0168; subst. analysée 0g,00336; utilisé 1cm³,11 HCl correspondant à 0g,000222N. — Trouvé : N 0/0, 6,61. — Calculé pour $C^{13}H^{25}NO^2$: N 0/0 6,16.

c) *Chlorhydrate de l'oxyde de l'éthylundécylénamine.* — Cette amine a été préparé par réduction de l'oxime précédente au moyen de 19 g. de sodium et 285 cm³ d'alcool absolu. On obtient ce produit

avec un rendement de 50 0/0. Le chlorhydrate correspondant est un produit solide bien cristallisé fusible à 82-83°.

Dosage d'azote (Microkjeldahl). — Subst. pesée. 0g,0193 : subst. analysée, 0g,00396 ; utilisé 12cm³,02 HCl *n*/70 correspondant à 0g,000204 N. — Trouvé : N 0/0, 5,28. — Calculé pour $C^{13}H^{28}ONCl$: N 0/0, 5,66.

d) *Tridécanone-3-diol-12.13.* $CH^2OH-CHOH-(CH^2)^8-CO-C^2H^5$. — Nous avons préparé ce glycol par action de l'eau sur l'oxyde d'éthylène décrit ci-dessus. 14 g. d'oxyde sont chauffés à reflux avec 250 cm³ d'eau et quelques gouttes d'acide chlorhydrique pendant 4 à 5 jours. On entraîne ensuite à la vapeur d'eau pour se débarrasser de l'oxyde qui n'a pas réagi et on épuise la partie non entraînée à l'éther. La solution éthérée est séchée sur du sulfate de sodium anhydre, puis distillée. Le résidu se prend en masse. Cristallisé dans l'éther de pétrole il fond à 65-66°.

Analyse. — Subst., 0g,1226 ; CO^2, 0g,3028 ; H^2O, 0g,1261. — Trouvé : C 0/0, 67,36 ; H 0/0, 11,43. — Calculé pour $C^{13}H^{26}O^3$: C 0/0, 67,82 ; H 0/0, 11,30.

II. *Tétradécylène-13-one-4. Syn. : Propylundécylénone.*


$CH^2=CH-(CH^2)^8-CO-C^3H^7$.

Cette cétone a été préparée par action du bromure de magnésium-propyle sur l'amide undécylénique.

1° *Préparation.* — Nous avons utilisé les produits suivant les proportions indiquées ci-dessous, à savoir : 123 g. de bromure de propyle (1 mol.), 24 g. de magnésium (1 mol.) et 46 g. d'amide undécylénique (1/4 mol.). Le résidu après isolement, distille dans le vide à 144-145° sous 14 mm. $D^{18}_{18}=0,854$; $N^{21}_{D}=1,541$. Rt 50-55 0/0.

Analyse. — Subst., 0g,1473 ; CO^2, 0g,4306 ; H^2O, 0g,1720. — Trouvé : C 0/0, 79,72 ; H 0/0, 12,97. — Calculé pour $C^{14}H^{26}O$: C 0/0, 80 ; H 0/0, 12,38.

a) *Semicarbazone.* — Nous avons préparé cette semicarbazone par action, en milieu hydroalcoolique acide, de la semicarbazide sur la propylundécylénone suivant la méthode habituelle. Quelques jours après il y a précipitation d'une masse huileuse qui devient peu à peu compacte et que nous avons pu obtenir amorphe sans pouvoir la faire cristalliser dans les solvants usuels.

b) *Oxime.* — Nous avons traité 10 g. de la cétone ci-dessus décrite au moyen d'une solution hydro-alcoolique d'acétate de sodium et chlorhydrate d'hydroxylamine. On laisse en contact pendant quelques jours, on précipite par l'eau et on extrait à l'éther. La solution éthérée est alcalinisée avec une solution très diluée de carbonate de sodium. L'éther est séché et distillé. On distille le résidu dans le vide. P. E. 182-184° sous 17 mm. $D^{18}_{18}=0,862$ $N^{21}_{D}=1,471$.

Dosage d'azote (Microkjehldahl). — Subst. pesée, 0g,0166 ; subst. analysée. 0g,00332 ; utilisé, 1cm³,07 HCl *n*/70 correspondant à 0g,000214 N. — Trouvé N 0/0, 6,45. — Calculé pour $C^{14}H^{27}NO$: N 0/0, 6,22.

c) *Chlorhydrate de propylundécylènamine.* — Nous avons préparé cette amine par réduction de l'oxime ci-dessus décrite par le

sodium et l'alcool absolu. Le chlorhydrate ainsi obtenu est cristallisé dans l'alcool-éther, il fond à 68-69°.

Dosage d'azote (Microkjehldal). — Subst. pesée, 0gr,0212; subst. analysée, 0gr,004245; utilisé 1cc,17 HCl $n/70$ correspondant à 0gr,000224 N. — Trouvé : N 0/0, 5,28. — Calculé pour $C^{14}H^{30}NCl$: N 0/0 5,66.

2° *Préparation de l'oxyde de tétradécylène-13-one-4.* CH^2-O-CH-$(CH^2)^8$-CO-C^3H^7. — Nous avons préparé cet oxyde par oxydation de la cétone précédente au moyen de l'acide perbenzoïque. On a employé 3g,1 d'oxygène actif pour 37 g. de cétone. Le rendement en oxyde est de 45 à 55 0/0. Il distille à 180° sous 15 mm. Par refroidissement cet oxyde se prend en masse. Cristallisé dans l'éther de pétrole, il donne des aiguilles blanches fusibles à 37-38°.

Analyse. — Subst. 0g,1606; CO^2, 0g,4362; H^2O, 0g,1688. — Trouvé : C 0/0, 74,07; H 0/0, 11,68. — Calculé pour $C^{14}H^{26}O^2$: C 0/0 74,34; H 0/0, 11,50.

a) *Oxime.* — Par action d'une solution hydroalcoolique de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'acétate de soude sur 8 g. d'oxyde de tétradécylène-13-one-4 on obtient un oxime huileux qui se décompose par distillation dans le vide.

b) *Tétradécanone-4-diol-13.14.* CH^2OH-CHOH-$(CH^2)^8$-CO-C^3H^7 — Ce glycol a été préparé par action de l'eau sur l'oxyde ci-dessus décrit. 20 g. d'oxyde sont traités avec de l'eau à l'ébullition pendant 3-4 jours. Après avoir, en présence de traces d'acide chlorhydrique, soumis le produit de réaction au traitement habituel, on isole avec un rendement de 60 0/0 un produit solide qui cristallise dans l'éther de pétrole et fournit des aiguilles blanches, fusibles à 54°.

Analyse. — Subst., 0g,1384; CO^2, 0g,3551; H^2O, 0g,1457. — Trouvé : C 0/0, 69,97; H 0/0, 11,70. — Calculé pour $C^{14}H^{28}O^3$: C 0/0, 68,85; H 0/0, 11,47.

III. *Phényl-1-undécylène-10-one-1.* CH^2=CH-$(CH^2)^8$-CO-C^6H^5.

Cette cétone a été préparée par action du bromure de magnésium-phényle sur l'amide de l'acide undécylénique.

1° *Préparation.* — Nous nous sommes servi dans ces expériences de 157 g. de bromure de phényle (1 mol.), 24 g. de magnésium (1 mol.), 46 g. d'undécylénamide (1/4 mol.). La phénylundécylénone distille à 195° sous 13 mm. et se prend en masse par refroidissement. Cristallisée dans l'éther de pétrole elle fournit des cristaux blancs fusible à 27-28°.

Analyse. — Subst., 0g,1548; CO^2, 0g,4695; H^2O, 0g,1393. — Trouvé : C 0/0, 82,99; H 0/0, 10,03. — Calculé pour $C^{17}H^{24}O$: C 0/0, 83,60; H 0/0, 9,83.

a) *Semicarbazone.* — Par action d'une solution hydro-alcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude, la cétone ci-dessus décrite fournit en 24 h. une semicarbazone constituée par des aiguilles blanches, fusibles à 107°.

Dosage d'azote (Dumas). — Subst., 0g,1460; N 17cm3,92 à 14° sous 700 mm. — Trouvé N 0/0, 14,38. — Calculé pour $C^{18}H^{27}N^3O$: N 0/0, 14.

b) *Oxime.* — On obtient l'oxime par action d'une solution hydro-

alcoolique d'hydroxylamine sur la cétone. L'oxime précipite sous forme de petits cristaux blancs qui fondent à 44-45°.

Dosage d'azote (Microkjehldal). — Subst. pesée, 0g,0174; subst. analysée, 0g,00348; utilisé, 1 cm³ HCl *n*/70 correspondant à 0g,0002 N. — Trouvé : N 0/0, 5,74. — Calculé pour $C^{17}H^{25}NO$: N 0/0 5,4.

c) *Chlorhydrate de phénylandécylènamine.* — On dissout 5 g. d'oxime dans 210 cm³ d'alcool absolu. On ajoute à la solution alcoolique d'oxime dans l'alcool 14 g. de sodium en un seul morceau. On isole facilement un chlorhydrate d'amine qui cristallise dans un mélange d'alcool-éther anhydre et fond à 116-117°.

Doaage d'azote (Microjehldal). — Subst. pesée, 0g,0158; subst. analysée 0g,00316; utilisé, 0cm³,8 HCl *n*/70 correspondant à 0g,00016 N. — Trouvé N 0/0, 5,09. — Calculé pour $C^{17}H^{28}NCl$: N 0/0, 4,98.

2° *Préparation de l'oxyde de la phényl-1-undécylène-10-one-1.* CH^2-O-CH-$(CH^2)^8$-CO-C^6H^5. 36 g. de cétone sont traités par une solution chloroformique d'acide perbenzoïque contenant 2g,6 d'oxygène actif. Après le traitement habituel on obtient un produit qui distille à 225° sous 14 mm. et qui, après refroidissement, se prend en masse. Cristallisé dans l'éther de pétrole il fournit des cristaux blancs fusibles à 37-38°.

Analyse. — Subst., 0g,1618; CO^2, 0g,4630; H^2O, 0g,1325. — Trouvé : C 0/0, 78,04; H 0/0, 9,10. — Calculé pour $C^{17}H^{24}O^2$: C 0/0, 78,46; H 0/0, 9,28.

a) *Oxime.* — Cette oxime a été préparée par action d'une solution hydro-alcoolique de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'acétate de soude. sur la phényl-undécylénone. L'oxime se forme en 24 heures et se présente sous forme d'aiguilles blanches, fusibles à 50°.

Dosage d'azote (Microjehldal). — Subst. pesée, 0g,0196; subst. analysée. 0g,00392; utilisé, 1cm³,07 HCl *n*/70 correspondant à 0g,000214 N. — Trouvé : N 0/0, 5,48. — Calculé pour $C^{17}H^{25}NO^2$: N 0/0 5,09

b) *Chlorhydrate de l'oxyde de phénylundécylènamine.* — A 7 g. d'oxime dissous dans 330 cm³ d'alcool absolu on ajoute 22 g. de sodium. On isole l'amine obtenue sous forme de chlorhydrate qui cristallise dans un mélange d'alcool et d'éther anhydre. P.F. 103-104°.

Dosage d'azote (Microjehldal). — Subst. pesée, 0,00156; subst. analysée. 0g,00312 ; utilisé, 0cm³,67 HCl *n*/70 correspondant à 0g,000134 N. — Trouvé : N 0/0, 4,3. — Calculé pour $C^{17}H^{28}NOCl$: N 0/0, 4,71.

c) *Undécanone-1-diol-10.11.* — Ce glycol a été préparé par action de l'eau sur l'oxyde ci-dessus décrit. Cristallisé dans l'éther de pétrole il fond à 57-58°.

Analyse. — Subst., 0g,1483; CO^2, 0g,3998 ; H^2O, 0g,1293. — Trouvé : C 0/0, 73,51 ; H 0/0 92,68. — Calculé pour $C^{17}H^{26}O^3$: C 0/0, 73,38; H 0/0, 9,35.

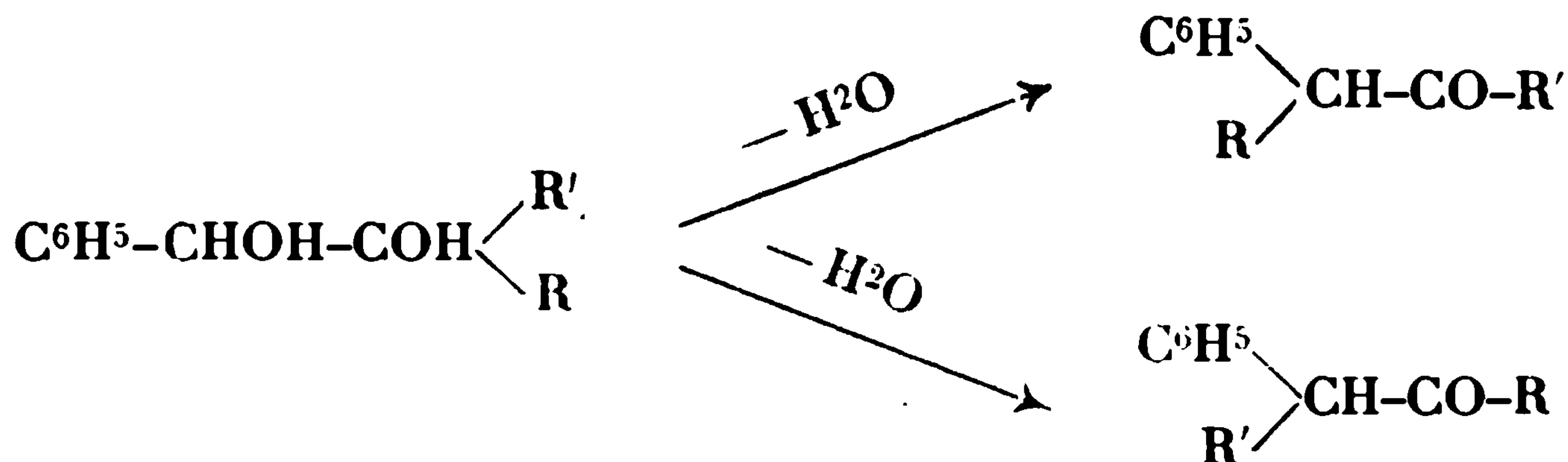
(Laboratoire de Pharmacologie
de la Faculté de Médecine de Paris.)

N° 123. — Préparation de quelques benzylalcoylcétones substituées de formule générale : $C^6H^5(R)CH.CO.R^1$; par Jeanne LÉVY et Paul JULLIEN.

(12.7.1929.)

Depuis quelques années, nous avons préparé une série de glycols de formule générale C^6H^5-CHOH-COH(R)R′, dans le but d'étudier, au cours de leur déshydratation par l'acide sulfurique concentré, les aptitudes migratrices relatives des radicaux R et R′.

En effet de tels glycols, traités par l'acide sulfurique, conduisent à des produits cétoniques par perte de l'oxhydryle secondaire et migration de l'un ou l'autre des radicaux R ou R′ :



Nous avons dû, pour identifier les produits de déshydratation de ces glycols, chercher à préparer synthétiquement les cétones de formule générale C^6H^5(R′)-CH-CO-R.

Pour obtenir ces substances (1), nous avons eu recours à différentes méthodes : action d'un organomagnésien sur quelques cyanures de benzyle monosubstitués (2) ou sur des amides du type C^6H^5(R′)-CH-$CONH^2$ (3), alcoylation de phénylacétones C^6H^5-CH^2-CO-R, oxydation d'alcools secondaires du type C^6H^5(R)CH-CHOH-R.

D'une façon générale, il nous paraît préférable pour préparer une certaine quantité de substance, de recourir aux deux premiers procédés ci-dessus énoncés et particulièrement à l'action des organomagnésiens sur les amides substituées qui fournit, tout au moins dans la majorité des cas, les cétones avec des rendements acceptables.

Nous donnons, ci-dessous, les divers procédés employés ainsi que la technique opératoire suivie puis nous énumérons et décrivons les cétones ainsi obtenues.

I. — *Action des halogénures de magnésium-alcoyle sur les cyanures de benzyle monosubstitués.*

On fait réagir le cyanure de benzyle substitué sur l'halogénure de magnésium-alcoyle en solution dans l'éther anhydre comme il est décrit ci-dessous.

(1) Quelques-unes des cétones décrites ci-dessous ont été préparées par l'une ou l'autre des méthodes exposées en collaboration avec M. Tabart.

(2) M. Tiffeneau et Jeanne Lévy, *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. **41**, p. 1441. Les rendements que nous avons obtenus varient entre 20 et 60 0/0. Il est remarquable de constater la bonne marche de cette préparation alors que les halogénures d'alcoylmagnésium ne réagissent pas ou peu sur le cyanure de benzyle pour donner les cétones correspondantes.

(3) Les rendements dépassent dans certains cas 80 0/0.

1° *Préparation de l'alcoylbenzylcyanure.* — La préparation des cyanures de benzyle monosubstitués s'effectue très facilement par les méthodes de Bodroux et Taboury (4) et de Haller et Bauer (5).

Pour préparer ces nitriles, on ajoute lentement et en agitant 1 molécule de cyanure de benzyle à 1 molécule d'amidure de sodium finement pulvérisé en suspension dans l'éther anhydre (300 cc.). Puis, quand tout le cyanure de benzyle est ajouté, on verse goutte à goutte l'halogénure d'alcoyle (1 mol.) et on termine la réaction en chauffant au bain-marie. L'alcoylcyanure est isolé par épuisement à l'éther et distillé d'abord sous pression réduite, puis sous la pression atmosphérique.

2° *Préparation du produit cétonique.* — On fait tomber peu à peu l'alcoylbenzylcyanure (1 molécule) dans l'halogénure de magnésium-alcoyle, (4 molécules) en solution dans l'éther anhydre. Puis on achève la réaction en chauffant au bain-marie pendant 2 h. et en laissant reposer pendant 12 heures. Le complexe est alors décomposé par la glace et l'acide sulfurique à 20 0/0 et épuisé à l'éther. Les éthers séchés sur du sulfate de soude anhydre sont distillés ; le résidu est rectifié une première fois sous pression réduite, puis sous la pression atmosphérique (6).

II. — *Action des halogénures de magnésium-alcoyle sur les amides disubstituées.*

On fait réagir sur l'amide disubstituée l'halogénure de magnésium-alcoyle en solution éthérée (7).

1° *Préparation des amides disubstituées.* — Ces amides se préparent facilement par hydratation des cyanures de benzyle monosubstitués correspondants d'après la méthode de Bouvault (8), au moyen de l'acide sulfurique à 85 0/0, ou d'après celle de Bodroux et Taboury (9) par action de la potasse alcoolique. Ces deux procédés conviennent également pour l'obtention des amides disubstituées avec de bons rendements (10).

2° *Préparation du produit cétonique.* — On ajoute peu à peu par petites fractions une molécule d'amide disubstituée finement pulvérisée dans l'halogénure de magnésium-alcoyle en solution dans l'éther anhydre (4 molécules). On termine l'action par un chauffage de plusieurs heures au bain-marie. Ce chauffage doit d'ailleurs être plus ou moins prolongé suivant les cas. Ensuite on décompose

(4) Bodroux et Taboury, *C. R.*, 1910, t. 150, p. 532.

(5) Haller et Bauer. *C. R.*, 1912, t. 155, p. 158.

(6) Dans le cas particulier où l'on fait réagir le bromure de phénylmagnésium ou le bromure de phényléthylmagnésium. on a intérêt à opérer en solution benzénique. D'ailleurs antérieurement Mme Ramart et M. Salmon Legagneur (*C. R.*, 1927, t. 43, p. 321); *Bull. Soc. chim.*, 1927. t. 41, p. 1141), qui ont fait réagir le bromure de phénylmagnésium sur certains cyanures de benzyle disubstitués, ont opéré dans le benzène le toluène et le xylène.

(7) Maxim, *C. R. Ac. Sc.*, 1926, t. 182, p. 1393.

(8) Bouvault, *Bull. Soc. chim.*, 1893, t. 9, p. 370.

(9) Bodroux et Taboury, *Bull. Soc. chim.*, 1893, t. 7, p. 670.

(10) Mlle Amagat, Thèse Université, 1927, Masson.

le complexe par de la glace et de l'acide sulfurique à 20 0/0 et on épuise à l'éther. Les éthers sont séchés et distillés, puis on rectifie le résidu sous pression réduite et on sépare l'amide n'ayant pas réagi, du produit cétonique.

Il nous faut cependant faire remarquer que tandis que la majorité des halogénures de magnésium-alcoyle fournissent, par action sur les amides bisubstituées, des produits cétoniques, cette réaction peut donner lieu dans certains cas (11) à un phénomène de déshydratation (12). Il se forme alors, en majeure partie, le cyanure correspondant dont il est très difficile de séparer le produit cétonique par suite des petites différences existant entre leurs points d'ébullition.

Pour isoler le produit cétonique pur, nous avons traité le mélange obtenu après décomposition du complexe magnésien par de l'acide sulfurique à 80 0/0 au bain-marie, afin de transformer le cyanure soit en amide, soit en acide plus facilement séparables. Grâce à ce procédé, nous avons toujours pu obtenir les produits cétoniques cherchés en quantités suffisantes pour préparer quelques-uns de leurs dérivés cristallisés.

III. — *Alcoylation des benzylalcoylcétones* C^6H^5-CH^2-CO-R.

L'alcoylation des benzylalcoylcétones peut théoriquement se faire de deux manières, par fixation de l'alcoyle soit sur le CH^2 du groupement benzyle, soit sur le groupe R voisin de la fonction cétone. Il a été antérieurement démontré (13) que l'alcoylation a toujours lieu sur le carbone secondaire, c'est-à-dire sur le groupe CH^2 voisin du phényle.

Les cétones qui ont pu être obtenues par ce procédé sont celles qui dérivent de la phénylacétone C^6H^5-CH^2-CO-CH^3, de la phényl-1-butanone-2 C^6H^5-CH^2-CO-C^2H^5, de la phényl-1-pentanone-2 C^6H^5-CH^2-CO-C^3H^7 et de la dibenzylcétone C^6H^5-CH^2-CO-CH^2-C^6H^5.

Le mode opératoire est le suivant : une molécule du produit cétonique est ajoutée à une molécule d'éthylate de Na préalablement préparé; après refroidissement, on verse lentement l'halogénure d'alcoyle et on chauffe au bain-marie pendant deux heures. On ajoute alors de l'eau, on distille l'alcool au bain-marie et on isole les produits organiques par épuisement des eaux-mères à l'éther. La cétone substituée est isolée par distillation fractionnée.

Cependant, dans le cas où le radical substituant est de poids moléculaire peu élevé, il est difficile de séparer, par simple frac-

(11) En particulier, nous avons observé que la réaction de déshydratation était prépondérante dans l'action du bromure de magnésium *isopropyle* sur l'amide phénylpentanoïque et dans l'action du bromure de magnésium *butyle* sur l'amide phényl-2-méthyl-3-butyrique.

(12) Un résultat analogue a déjà été obtenu par Mme Ramart et ses collaborateurs dans l'action des organo-magnésiens sur les benzylamides disubstituées. Cependant dans ce cas Mme Ramart, n'a pas obtenu de produits cétoniques, seul le phénomène de déshydratation a été observé. (Mme RAMART, Mlle LACLOTRE, M. ANAONOSTOPOULOS, *C. R*, 1927, t. 185, p. 282.

(13) TIFFENEAU et Jeanne LÉVY, *Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. 33, p. 767.

tionnement, le produit cétonique n'ayant pas réagi, du produit substitué. Il faut alors préparer un dérivé cristallisé des cétones (semi-carbazone ou oxime) ce qui diminue beaucoup les rendements et ne permet pas d'obtenir des quantités importantes de corps pur régénéré de ces combinaisons cristallines.

IV. — *Oxydation des alcools secondaires* $C^6H^5(R)C$-CHOH-R'.

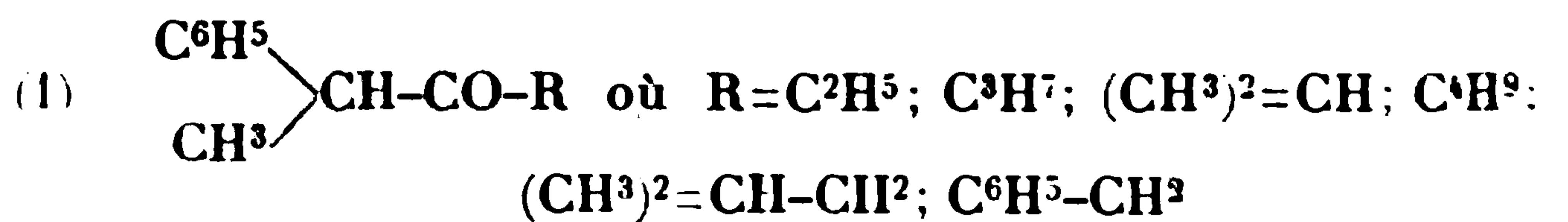
Les seules cétones qui ont pu être préparées en quantité suffisante par cette méthode sont celles dans lesquelles le radical R est un méthyle ou un éthyle. On oxyde au moyen de l'acide chromique l'alcool obtenu par action du bromure de magnésium-alcoyle sur l'aldéhyde disubstituée ainsi qu'il est décrit ci-dessous :

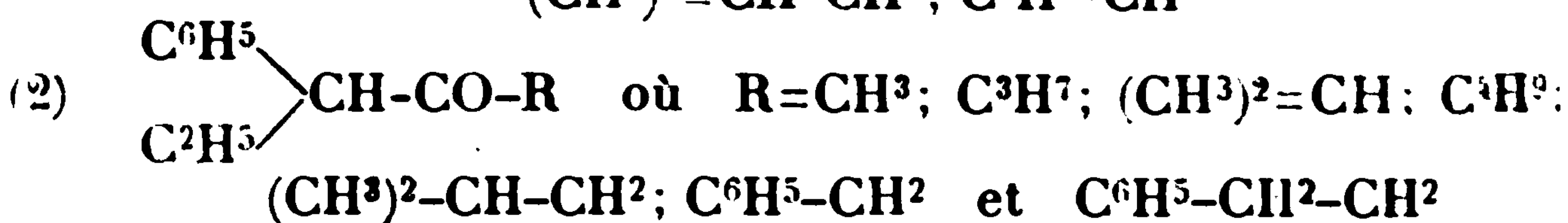
1° *Préparation des alcools secondaires.* — Ces alcools sont préparés par action d'un dérivé organomagnésien sur l'aldéhyde hydratropique ou sur l'aldéhyde phénylbutyrique, elles-mêmes obtenues par décomposition des sels de sodium des acides glycidiques correspondants (14).

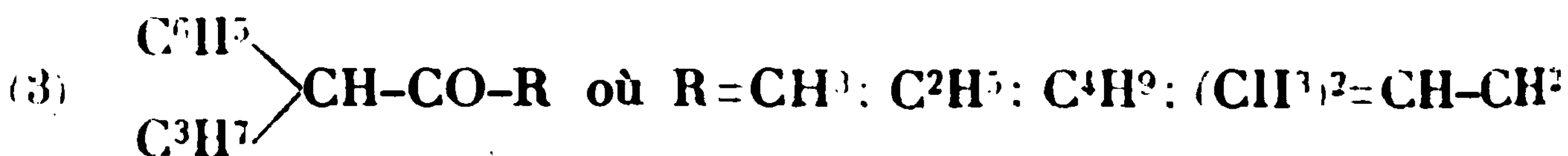
2° *Oxydation de l'alcool secondaire.* — A une molécule d'alcool secondaire en solution dans l'acide acétique, on ajoute 2/3 de molécule d'anhydride chromique dissous dans l'acide acétique. On chauffe au bain-marie pendant 1 heure. La solution acide est jetée dans l'eau, épuisée à l'éther, les éthers sont neutralisés, séchés, évaporés. Par distillation du résidu, on sépare toujours trois portions qui sont constituées par : 1° l'alcoylphénone, qui provient de la coupure de la molécule de l'alcool ; 2° la cétone cherchée ; 3° l'alcool secondaire non transformé.

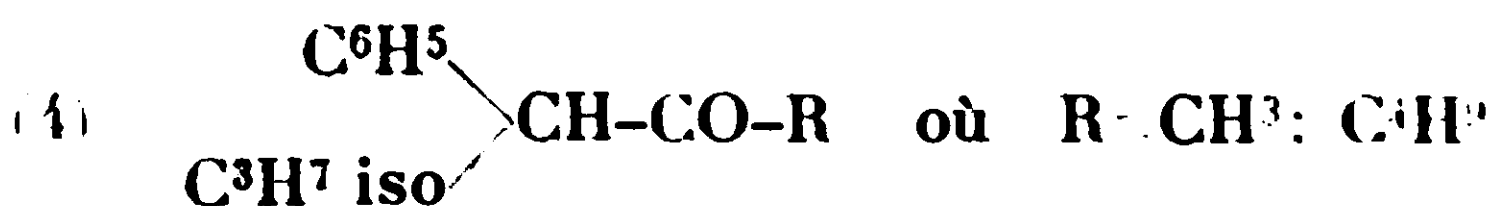
Il est quelquefois difficile de séparer les deux produits cétoniques formés par simple distillation, il faut alors transformer les produits en semicarbazones, puis par cristallisation fractionnée, séparer la semicarbazone de la cétone substituée et régénérer ensuite le produit cétonique pur de sa semicarbazone.

Nous avons préparé par l'un ou l'autre des procédés indiqués ci-dessus ou simultanément par l'un et par l'autre, toute une série de cétones de différents types :

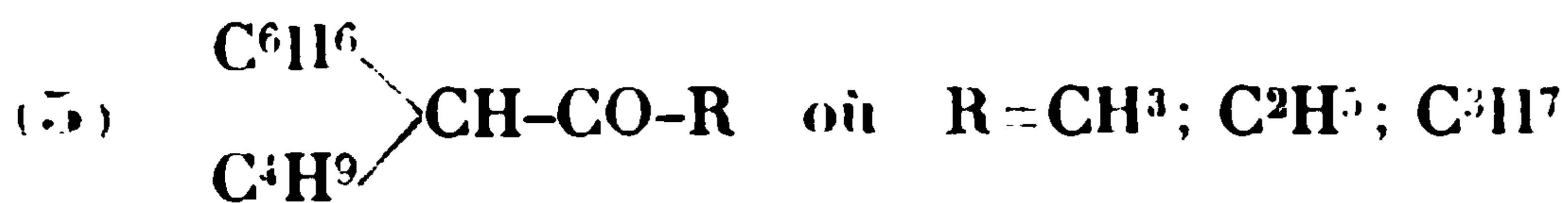

(1) C^6H^5, CH^3 >CH-CO-R où $R=C^2H^5$; C^3H^7; $(CH^3)^2=CH$; C^4H^9; $(CH^3)^2=CH-CH^2$; $C^6H^5-CH^2$

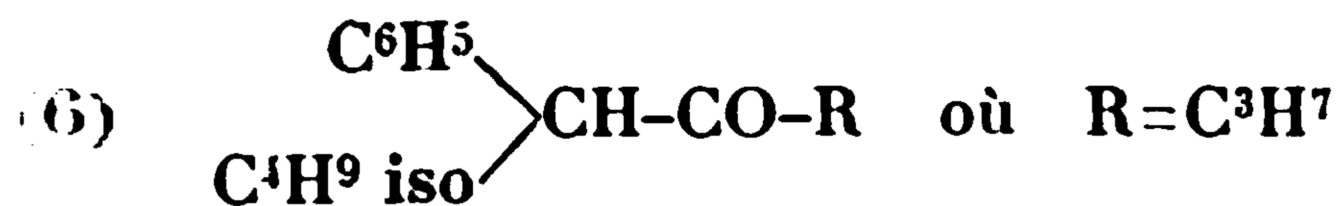

(2) C^6H^5, C^2H^5 >CH-CO-R où $R=CH^3$; C^3H^7; $(CH^3)^2=CH$; C^4H^9; $(CH^3)^2-CH-CH^2$; $C^6H^5-CH^2$ et $C^6H^5-CH^2-CH^2$

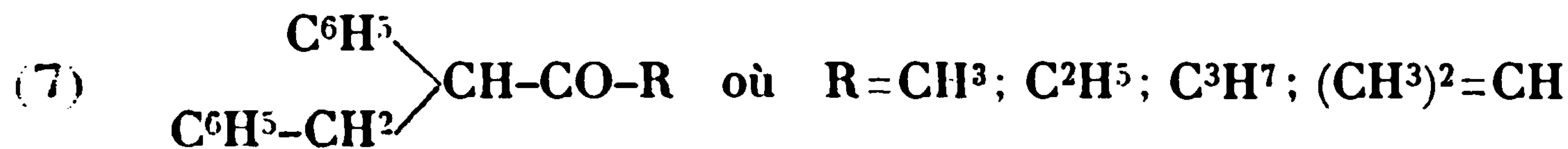

(3) C^6H^5, C^3H^7 >CH-CO-R où $R=CH^3$; C^2H^5; C^4H^9; $(CH^3)^2=CH-CH^2$

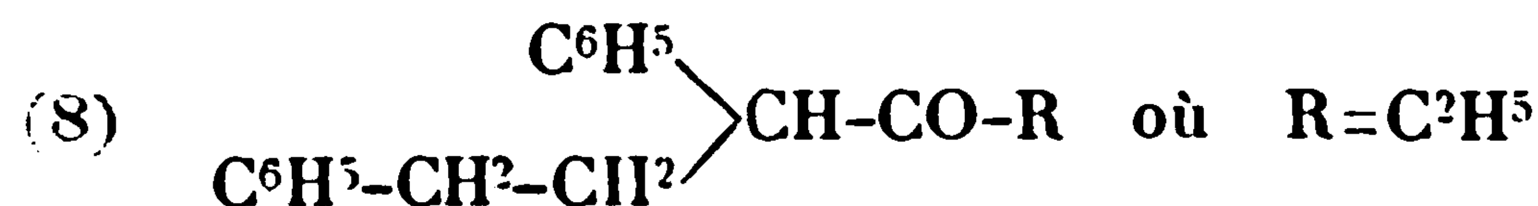

(4) C^6H^5, C^3H^7 iso >CH-CO-R où $R=CH^3$; C^4H^9

(14) Claisen, *D. ch. G.*, 1905, t. 38, p. 704. Darzens, *C. R.*, 1904, t. 139, p. 1214.

(5) 

(6) 

(7) 

(8) 

I. — *Cétones appartenant au type* $C^6H^5(CH^3)$-CH-CO-R.

Dans cette série nous avons préparé six cétones dans lesquelles R est successivement un éthyle, un propyle, un isopropyle, un butyle, un isobutyle et un benzyle.

1° *Phényl-2-pentanone-3* $C^6H^5(CH^3)CH-CO-C^2H^5$. — Cette cétone déjà obtenue soit par action du nitrate d'argent sur l'iodhydrine du phényl-3-pentène (15) soit par oxydation du phényl-2-pentanol-3 (16) a été préparée en notables quantités par action du bromure de magnésium-éthyle sur le méthyl cyanure de benzyle. Elle distille à 225-228° et donne une somicarbazone fusible à 136°.

2° *Phényl-2-hexanone-3* $C^6H^5(CH^3)CH-CO-C^3H^7$. — Cette cétone a été obtenue soit par oxydation du phényl-2-hexanol-3 (Eb. 150-155° sous 30 mm.), soit par action du bromure de magnésium-propyle sur le méthyl-cyanure de benzyle. Ce produit bout à 240-242° et donne une semicarbazone fusible à 148-149°.

Analyse. — Subst., 0gr,122; CO^2, 0gr,363; H^2O, 0gr,1075; C 0/0, 81.14; H 0/0, 9.17 — Calculé pour $C^{12}H^{16}O$: C 0/0, 81.8 ; H 0/0, 9.09.

3° *Phényl-2-méthyl-4-pentanone-3* $C^6H^5(CH^3)CH-CO-C^3H^7$ iso. — Ce produit a été obtenu par oxydation de phényl-2-méthyl-4-pentanol-3 (Eb. 156-160 sous 30 mm.), cette cétone distille à 256-257° et donne une semicarbazone fusible à 129-130°.

Analyse. — Subst., 0gr,134; CO^2, 0gr,3985; H^2O, 0gr,110; C 0/0, 81.10; H 0/0, 9.12 — Calculé pour $C^{12}H^{16}O$: C 0/0, 81.8; H 0/0, 9·09

4° *Phényl-2-heptanone-3* C^6H^5-$(CH^3)CH-CO-C^4H^9$. — Ce produit a été obtenu par oxydation du phényl-2-heptanol-3 (Eb. 156-160° sous 30 mm.). Il distille à 256-257° et donne une semi-carbazone lusible à 129°.

Analyse. — Subst., 0gr,150; CO^2, 0gr,450; H^2O, 0gr,129; C 0/0, 81.8; H 0/0, 9.55. — Calculé pour $C^{13}H^{18}O$: C 0/0, 82.11; H 0/0, 9.47

5° *Phényl-2-méthyl-5-hexanone-3* $C^6H^5(CH^3)CH-CO-C^4H^9$ iso. — Cette cétone a été obtenue par oxydation du phényl-2-méthyl-5-hexanol-3 (Eb. 135-137° sous 21 mm.), elle distille à 237-240° et donne une semi-carbazone fusible à 147°,5-148°.

Analyse. — Subst., 0gr,141; CO^2, 0gr,421 ; H^2O, 0gr,118 ; C 0/0, 81.4 ; H 0/0, 9.2 — Calculé pour $C^{13}H^{18}O$: C 0/0, 82.11; H 0/0, 9.47.

(15) TIFFENEAU, *Ann. Chim. Phys.* (8), 1907, t. 10, p. 364.
(16) TIFFENEAU et Jeanne LÉVY, *Bull. Soc. chim.*, 1923, t. 33, p. 735.

6° *Diphényl-1.3-butanone-2* $C^6H^5(CH^3)CH-CO-CH^2-C^6H^5$. — Cette cétone a déjà été obtenue par méthylation de la dibenzylcétone (17). Nous l'avons préparée soit par oxydation du diphényl-1.3-butanol-2 (fusion 73°) obtenu lui-même par action du chlorure de benzylmagnésium sur l'aldéhyde hydratropique ; soit par action du chlorure de magnésium-benzyle sur le méthylcyanure de benzyle. Cette cétone bout à 205-206° sous 40 mm. Elle donne une semicarbazone fusible à 143-145° et une oxime fusible à 82-83° (18).

Dosage d'azote dans l'oxime (Microkjehldal). — Subst. pesée 0gr,258; subst. dosée 0gr,0258 N (mmg.), 1,66. — Trouvé : N 0/0, 6,4. — Calculé pour $C^{16}H^{17}CN$: N 0/0, 5,83.

II. — *Cétones appartenant au type* $C^6H^5(C^2H^5)CH-CO-R$.

Nous avons préparé 7 cétones dans lesquelles R est successivement un méthyle, un propyle, un isopropyle, un butyle, un isobutyle, un benzyle et un phényléthyle.

1° *Phényl-3-pentanone-4* $C^6H^5(C^2H^5)CH-CO-CH^3$. Cette cétone a déjà été obtenue soit par alcoylation de la phénylacétone (19), soit par déshydratation du phénylméthyléthylglycol (20), soit par action du nitrate d'argent sur l'iodhydrine du phényl-3-pentène-3 $C^6H^5-C^2H^5$ $C=CH-CH^3$ (20). Nous l'avons préparée par action de l'iodure de magnésium-méthyle sur l'éthylcyanure de benzyle. Elle distille à 220-225° et donne une semi-carbazone fusible à 189-190°.

2° *Phényl-3-heptanone-4* $C^6H^5(C^2H^5)CH-CO-C^3H^7$. — Cette cétone a été préparée soit par oxydation du phényl-3-heptanol-4 (Eb. 145-147° sous 20 mm.) lui-même obtenu par action du bromure de magnésium-propyle sur l'aldéhyde phényl-3-butyrique, soit par action du bromure de magnésium-propyle sur l'éthyl-cyanure de benzyle. Elle distille à 242-245° et donne une semicarbazone fusible à 106-107°.

Dosage d'azote dans la semicarbazone (Dumas). — Subst., 0gr,184; pression, 753 mm.; temp. 12° — Az. recueilli, 34cc,4 (1 cm³ = 1gr,173 ; Az 0/0, 17.3. — Calculé pour $C^{14}H^{21}ON^3$: Az. 0/0, 17.

3° *Phényl-3-méthyl-5-hexanone-4* $C^6H^5(C^2H^5)CH-CO-CH(CH^3)^2$. — Cette cétone a été préparée par oxydation du phényl-3-méthyl-5-hexanol-4 (Eb. 155-158°, sous 20 mm.), lui-même obtenu par action du bromure de magnésium-isopropyle sur l'aldéhyde phénylbutyrique. Elle distille à 253-254° et donne une semicarbazone fusible à 158-159°.

Analyse. — Subst., 0gr,120. — CO^2, 0gr,357 ; H^2O, 0gr,0981 ; C 0/0, 81.8; H 0/0, 9.08 — Calculé pour $C^{13}H^{18}O$: C 0/0, 82.11 ; H 0/0, 9.47.

4° *Phényl-3-octanone-4* $C^6H^5(C^2H^5)-CH-CO-C^4H^9$. — Ce produit a été obtenu soit par oxydation du phényl-3-octanol-4 (P. F. 45°)

(17) Opolski, *Bull. Acad. de Cracovie*, 1900, p. 2, *Chem. Cent.*, 1900, II. p. 116.

(18) L'oxime de la diphényl-1.3-butanone-2 fond à 82-83° contrairement à ce qu'a publié Opolski (*loc. cit.*) qui indique comme point de fusion 136°.

(19) Tiffeneau et Jeanne Lévy, *Loc. cit.*

(20) Tiffeneau, *Loc. cit.*

lui-même obtenu par action du bromure de magnésium-butyle sur l'aldéhyde phényl-3-butyrique, soit par action du bromure de magnésium-butyle sur l'éthylcyanure de benzyle, soit par action du bromure de magnésium-butyle sur l'amide phénylbutyrique. Cette cétone bout à 160-165° sous 20 mm. et donne une semicarbazone fusible à 98-99°.

5° *Phényl-5-méthyl-2-heptanone-4* $C^6H^5(C^2H^5)CH-CO-CH^2-CH(CH^3)^2$. — Ce produit a été obtenu soit par oxydation du phényl-5-méthyl-2-heptanol-4 (Eb. 153-155°, sous 23 mm.), préparé lui-même par action du bromure de magnésium isobutyle sur l'aldéhyde phéuyl-3-butyrique. soit par action du bromure de magnésium isobutyle sur l'amide phényl-3-butyrique. Cette cétone distille à 212-213° et donne une semi-carbazone fusible à 141-142°.

6° *Diphényl-1.3-pentanone-2* $C^6H^5(C^2H^5)CH-CO-CH^2-C^6H^5$. — Cette cétone, déjà obtenue par éthylation de la dibenzylcétone (21) a été préparée soit par oxydation du diphényl-1.3-pentanol-2 (F. 74-76°), lui-même obtenu par action du chlorure de magnésium-benzyle sur l'aldéhyde phényl-3-butyrique, soit par action du chlorure de maguésium-benzyle sur l'amide phényl-2-butyrique. Elle distille à 202-210° sous 20 mm. et donne une semicarbazone fusible à 144-145° et une oxime fusible à 96-97°.

7° *Diphényl-1.4-hexanone-3* $C^6H^5(C^2H^5)CH-CO-CH^2CH^2C^6H^5$. — Cette cétone a été préparée par action du bromure de magnésium phényléthyle sur l'amide phényl-2-butyrique. Elle distille à 220-230° sous 24 mm. et donne une semicarbazone fusible à 129-130°.

Dosage d'azote dans la semicarbazone (Dumas). — Subst., 0gr,1788; pression, 754 mm.; temp., 14° azote recueilli : 21cm,5 (1 cm³ = 1gr,162); Az. 0/0, 13,9. — Calculé pour $C^{19}H^{23}ON^3$: Az. 0/0, 13.6.

III. — *Cétones appartenant au type* $C^6H^5(C^3H^7)CH-CO-R$.

Nous avons préparé 4 cétones dans lesquelles R est successivement un méthyle, un éthyle, un butyle et un isobutyle.

1° *Phényl-3-hexanone-2* $C^6H^5(C^3H^7)CH-CO-CH^3$. — Cette cétone a été obtenue soit par propylation de la phénylacétone, soit par action de l'iodure de magnésium-méthyle sur le propyl-cyanure de benzyle. Elle distille à 235-236° ($D_0^0 = 0.970$) et donne un semicarbazone fusible à 130-131° et une oxime fusible à 42-43°.

Dosage d'azote dans la semicarbazone (Dumas). — Subst., 0gr,1655; pression, 754 mm.; temp. 14°; Azote recueilli, 27 cm³,6 (1 cm³ = 1gr,162), N 0/0, 19,3. — Calculé pour $C^{13}H^{19}ON^3$: N 0/0, 18.0.

2° *Phényl-4-heptanone-3* $C^6H^5(C^3H^7)CH-CO-C^2H^5$. — Cette cétone a été préparée par action du bromure de magnésium-éthyle sur le propylcyanure de benzyle. Elle distille à 240-245° et donne une semicarbazone fusible à 108-109°.

3° *Phényl-4-nonanone-5* $C^6H^5(C^3H^7)CH-CO-C^4H^9$. — Cette cétone a été préparée par action du bromure de magnésium-butyle sur le propylcyanure de benzyle. Elle distille à 175° sous 25 mm. et donne une semi-carbazone fusible à 109°.

(21) OPOLSKY, *Loc. cit.*

4° *Phényl-5-méthyl-2-octanone-4* $C^6H^5(C^3H^7)CH-CO-CH\cdot CH^3$. — Cette cétone a été préparée par action du bromure de magnésium-isobutyle sur l'amide phényl-2-pentanoïque. Elle distille à 150-154° sous 24 mm., à 252-255° sous la pression atmosphérique et donne une semicarbazone fusible à 106-107°.

IV. — *Cétones appartenant au type* $(C^6H^5)(C^3H^7$ iso$)CH-CO-R$.

Nous avons préparé dans cette série 2 cétones dans lesquelles R est un méthyle ou un butyle.

1° *Phényl-3-méthyl-4-pentanone-2* $C^6H^5(C^3H^7$ iso$)CH-CO-CH^3$. — Cette cétone a été préparée par action du bromure d'isopropyle sur la phénylacétone sodée. Elle distille à 115-118° sous 28 mm. et donne une semicarbazone fusible à 153-154°.

Analyse. — Sub., 0gr,123; CO^2, 0gr,369; H^2O, 0gr,1005; C 0/0, 81.81; H 0/0, 9.0.. — Calculé pour $C^{12}H^{16}O$: C 0/0, 81.8; H 0/0, 9.09.

2° *Méthyl-2-phényl-3-octanone-4* $C^6H^5(C^3H^7$ iso$)CH-CO-C^4H^9$. — Cette cétone (22) a été préparée par action du bromure de magnésium-butyle sur l'amide-phényl-2-méthyl-3-butyrique. Elle distille à 263-267° sous la pression atmosphérique et fournit une semicarbazone qui se forme très difficilement et qui est fusible à 128°.

Dosage d'azote dans la semicarbazone (Dumas). — Subst., 0gr,1.. Azote recueilli, 26 cm³, (1 cm³ = 1gr,162); pression, 762 mm., temp. 17; N 0/0, 15.3. — Calculé pour $C^{16}H^{25}ON^3$: N 0/0, 15.3.

V. — *Cétones appartenant au type* $C^6H^5(C^4H^9)CH-CO-R$.

Dans cette série nous avons préparé trois cétones dans lesquelles R est un méthyle, un éthyle et un propyle.

1° *Phényl-4-heptanone-6* $C^6H^5(C^4H^9)CH-CO-CH^3$. — Cette cétone a été préparée par butylation de la phénylacétone. Elle distille à 250-251° ($D_0^{}$ = 0,960) et donne une semicarbazone fusible à 156-158 et une oxime fusible à 63-66°.

Dosage d'azote dans l'oxime (Microkjeldahl). — Subst. pesée, 0gr,... subst. dosée, 0gr,00331; nomb. de cm³ de HCl dont 1 cm³, corresp. à 0mgr,208 N, 1.17; N 0/0, 7,3. — Calculé pour $C^{13}H^{19}ON$: N 0/0, 6.8.

2° *Phényl-4-octanone-3* $C^6H^5(C^4H^9)-CH-CO-C^2H^5$. — Cette cétone a été préparée par action du bromure de magnésium-éthyle sur la phényl-2-hexylamide (F. 96°), elle-même obtenue par hydratation du butylcyanure de benzyle Cette cétone distille à 147-15.° sous 16 mm. (à 268° sous 760) et donne une semicarbazone fusible à 104-105°.

3° *Phényl-5-nonanone-4* $C^6H^5(C^4H^9)CH-CO-C^3H^7$. — Cette cétone a été préparée par action du bromure de magnésium-propyle sur l'amidephényl-2-hexanoïque. Elle distille à 275-277° et donne une semi-carbazone fusible à 100-101°.

Dosage d'azote dans la semicarbazone (Dumas). — Subst., 0gr,1..; pression, 753; temp. 13°; azote recueilli, 14 cm³, 1; (1 cm³ = 1gr,16.). — Calculé pour $C^{16}H^{25}ON^3$: N 0/0, 15.3. — Trouvé : N 0/0, 15.4.

(22) Dans cette réaction il se forme une notable quantité de produit de déshydratation de l'amide.

VI. — *Cétones appartenant au type* $\genfrac{}{}{0pt}{}{C^6H^5}{C^4H^9\ iso}\!>\!CH\text{-}CO\text{-}R$.

Nous avons uniquement préparé de cette série la méthyl-2-phényl-4-octanone-5.

Méthyl-2-phényl-4-octanone-5 $C^6H^5(C^4H^9$ iso)CH-CO-C^3H^7. — Cette cétone a été préparée par action du bromure de magnésium-propyle sur l'amide phényl-2-méthyl-4-pentanoïque. Elle distille à 172-175° sous 25 mm. et donne une semicarbazone fusible à 137-138°.

VII. — *Cétones appartenant au type* $C^6H^5(C^6H^5CH^2)$CH-CO-R.

Nous avons préparé quatre cétones dans lesquelles R est successivement un méthyle, un éthyle, un propyle et un isopropyle.

1° *Phényl-1.2-butanone-3* $C^6H^5(C^6H^5$-$CH^2)$CH-CO-CH^3). — Cette cétone a déjà été préparée soit par benzylation de la phénylacétone (23), soit par condensation de la phénylacétone et de l'aldéhyde benzoïque (24) et réduction du produit de condensation, soit par action de l'iodure de magnésium méthyle sur le benzylcyanure de benzyle. Elle distille à 188-189° sous 20 mm. et donne une semicarbazone qui fournit deux formes différentes fusibles à 144-145° et à 168° et une oxime fusible à 134°.

Dosage d'azote dans l'oxime (Dumas). — Subst., 0,02 ; pression, 765 mm.; temp. 18°; N 0/0 5.65. Calculé pour $C^{16}H^{17}ON$: N 0/0, 5,85.

Dosage dans l'oxime (Microkjehldal). Subst. pesée, 0gr,0258; subst. dosée, 0gr,00258; Nb de cm³ de ClH dont 1 cm³ correspond à 0mg,208 de N², 0,80; N 0/0 6.4. — Calculé pour $C^{16}H^{17}ON$: N 0/0. 5.85.

2° *Diphényl-1.2-pentanone-3* $C^6H^5(C^6H^5CH^2)$CH-CO-C^2H^5. — Cette cétone a été obtenue soit par benzylation de la phényl-1-butanone-2 soit par action du bromure de magnésium-éthyle sur la benzylcyanure de benzyle. Elle distille à 200-210° sous 40 mm. et à 190-193° sous 15 mm. (D = 0.046). Elle donne une semicarbazone fusible à 215-216° et une oxime fusible à 106-107°.

Dosage d'Az dans l'oxime (Microkjehldal). — Subst. pesée, 0gr,021; subst. dosée, 0gr,0021; Nb de cm³ de ClH utilisé dont 1 cm³ correspond à 0mg,2213 d'azote), 0.356); N 0/0, 5.9. — Calculé pour $C^{17}H^{19}ON$: N 0/0, 5.52.

3° *Diphényl-1.2-hexanone-3* $C^6H^5(C^6H^5.CH^2)$CH-CO-C^3H^7. — Cette cétone a été préparée par benzylation de la phényl-1-pentanone-2. Elle distille à 210-212° et fournit une semicarbazone fusible à 184-184°,5 et une oxime fusible à 116-117°.

Dosage d'azote dans l'oxime (Microkjehldal). — Subst. pesée, 0gr,0125; subst. dosée, 0gr,00125; Nb de cm³ de ClH utilisé dont 1 cm³ correspond à 0mg,2213 d'azote, 0.33; N 0/0, 5.39. — Calculé pour $C^{18}H^{20}O$: N 0/0 5.24.

4° *Diphényl-1.2-méthyl-4-pentanone-3* $C^6H^5(C^2H^5CH^2)$CH-CO-CH$(CH^3)^2$. — Cette cétone a été préparée par benzylation de la phényl-1-méthyl-3-butanone-2 C^6H^5-CH^2-CO-CH$(CH^3)^2$. Elle distille à 195-200° sous 27 mm. (D_0^{ξ}=0,148) et donne une semicarbazone fusible à 205-206° et une oxime fusible à 122-123°.

(23) Tiffeneau et Jeanne Lévy, *Loc. cit.*

(24) Golschmiedt et Krczmar, *Mon. f. Ch.*, 1881, t. **22**, p. 662.

Dosage d'azote dans l'oxime (Microkjehldal). — Subst., 0gr,0185; subst. dosée, 0gr,00185; Nb de cm³ de ClH utilisé dont 1 cm³ corresp. à 0mg,2813 de N², 0.48; N 0/0, 5.9. — Calculé pour $C^{18}H^{20}ON$: N 0/0, 5.24.

VIII. — *Cétone appartenant au type* $\begin{matrix} C^6H^6 \\ C^6H^5CH^2CH^2 \end{matrix} \Big\rangle CH\text{-}CO\text{-}R$.

Nous avons préparé la diphényl-1.3-hexanone-4 dans laquelle R est un radical éthyle.

Diphényl-1.3-hexanone-4 $C^6H^5(C^6H^5CH^2CH^2)\text{-}CH\text{-}CO\text{-}C^2H^5$. — Cette cétone a été préparée par action du bromure de magnésium-éthyle sur l'amide diphényl-2.4-butyrique. Elle distille à 207-208° sous 18 mm. et donne une semicarbazone fusible à 134°.

Dosage d'azote dans la semicarbazone (Dumas). — Subst., 0gr,1585; pression, 750 mm., temp. 14°, azote recueilli, 18 cm³,4 (1 cm³ = 1gr,155); N 0/0 13.4. — Calculé pour $C^{19}H^{23}ON^3$: N 0/0, 13.6.

(Laboratoire de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris et laboratoire de l'Institut de Chimie de Paris.)

N° 124. — Sur la rupture de quelques dérivés des naphtylméthanes pendant l'hydrogénation sous pression; par W. N. IPATIEFF et B. N. DOLGOFF.

(28.7.1929.)

Dans nos travaux précédents (1) nous avons montré que l'hydrogénation des dérivés du triphénylméthane sous pression s'accompagne de la décomposition partielle de la molécule avec formation des dérivés du diphénylméthane. L'hydroxyle phénolique s'il y est présent se détache en entier.

Dans ce mémoire nous avons l'intention de faire l'étude de quelques dérivés du naphtylméthane pour déterminer la stabilité relative des radicaux $C^{10}H^7$ et C^6H^5 par la rupture de la molécule et éclaircir aussi quelques questions dans le domaine mal exploré de l'hydrogénation des xanthènes qu'on obtient toujours dans le cas des ortho-dérivés. Nous avons étudié d'abord le β.β-dioxydinaphtylméthane et son analogue le β.β-dioxydinaphtylphénylméthane. Tous les deux sont très accessibles et bien étudiés sous le point de vue du mécanisme de l'obtention des xanthènes correspondants.

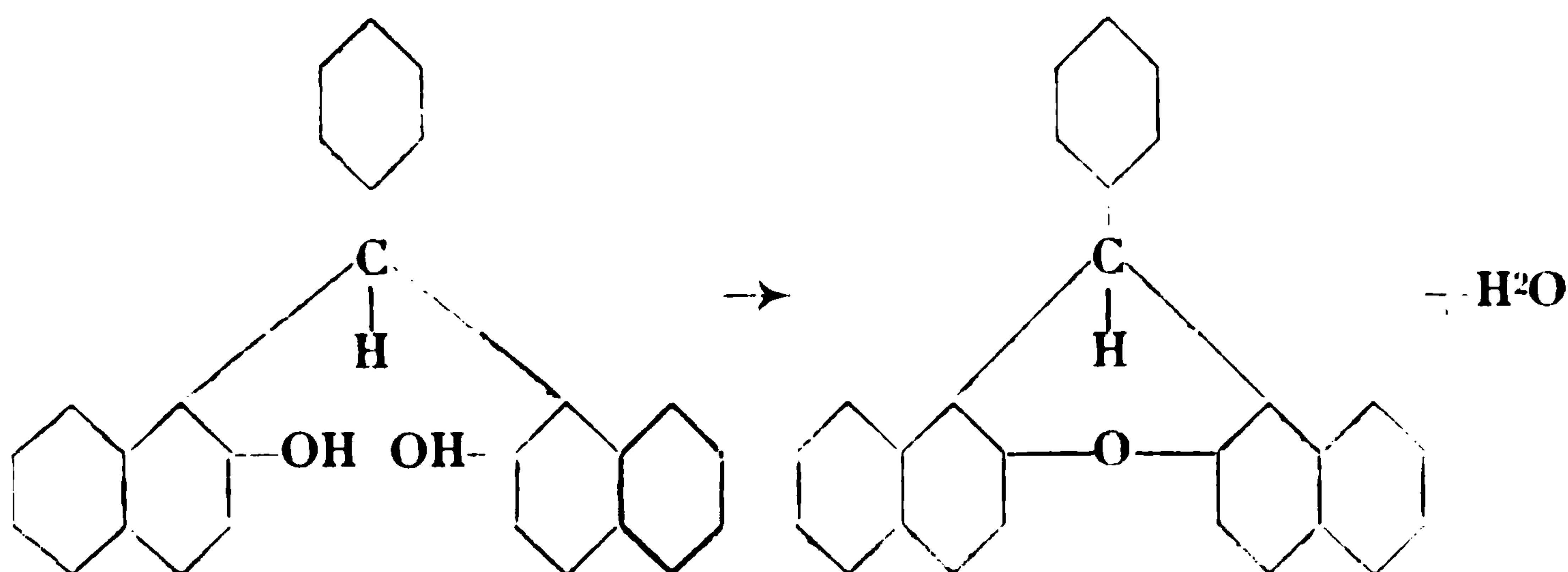
Il est connu par la littérature que plusieurs dérivés contenant deux hydroxyles peuvent éliminer une molécule d'eau et se transformer en xanthènes par la formation d'un anneau intérieur fermé par l'oxygène. Il faut noter que cette réaction n'est spécifique que pour les hydroxyles dans la position ortho-; les *m*- et *p*-isomères ne la montrent pas.

La question de la formation des xanthènes dans la série des dérivés du triphényl- et du naphtylphénylméthane fut explorée par plusieurs travaux (2). Kaufmann et Egner (*loc. cit.*) ont aperçu

(1) *Bull.* (4), t. 39, p. 1456; (4), t. 41, p. 1621.
(2) Baeyer, *Lieb. Ann.*, t. 354, p. 108; Fosse, *C. R.*, 1898-1900; Kaufmann et Egner, *D. ch. G.*, t. 46, p. 3779.

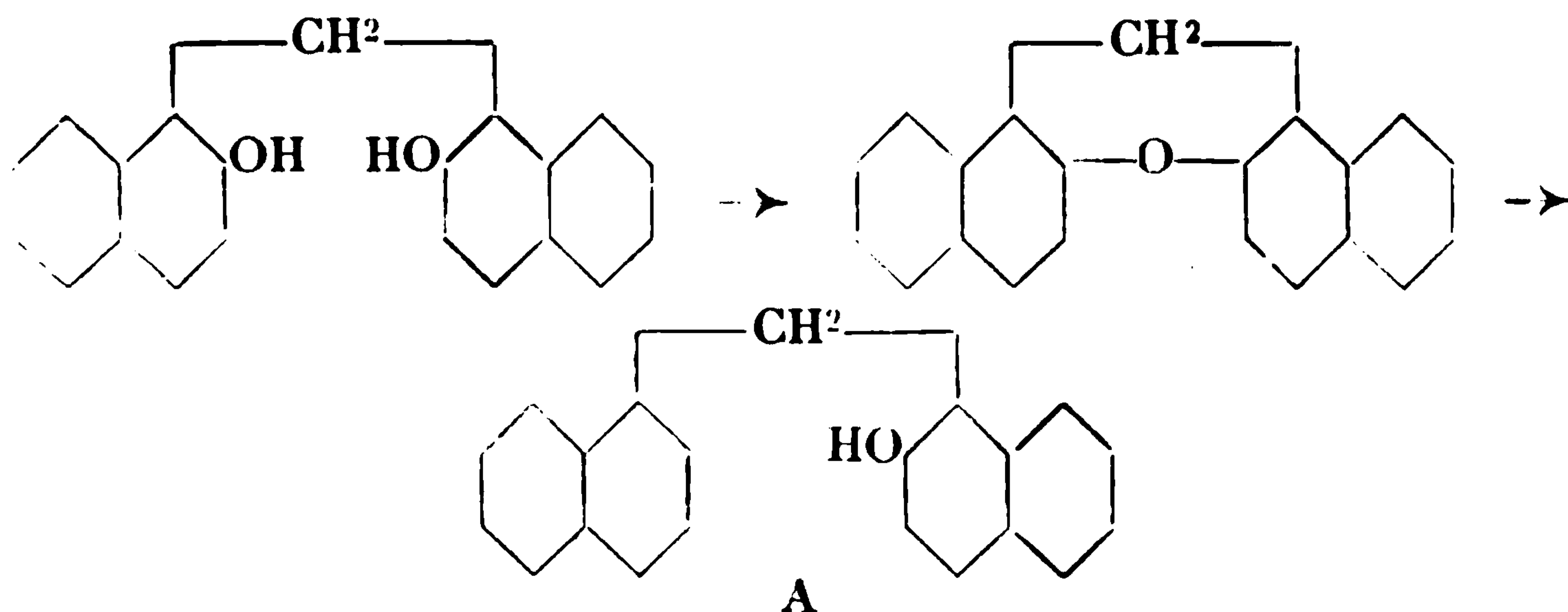
que la présence des noyaux naphtaléniques facilite beaucoup la formation des xanthènes. Cette formation a lieu quelquefois si facilement qu'il faut prendre des précautions afin que le carbinol ne se convertisse pas entièrement en xanthène.

Claisen (3) montra que le β.β-dioxydinaphtylphénylméthane est assez instable et par chauffage (dans CH^3COOH glacé) se transforme dans le xanthène ci-dessous :

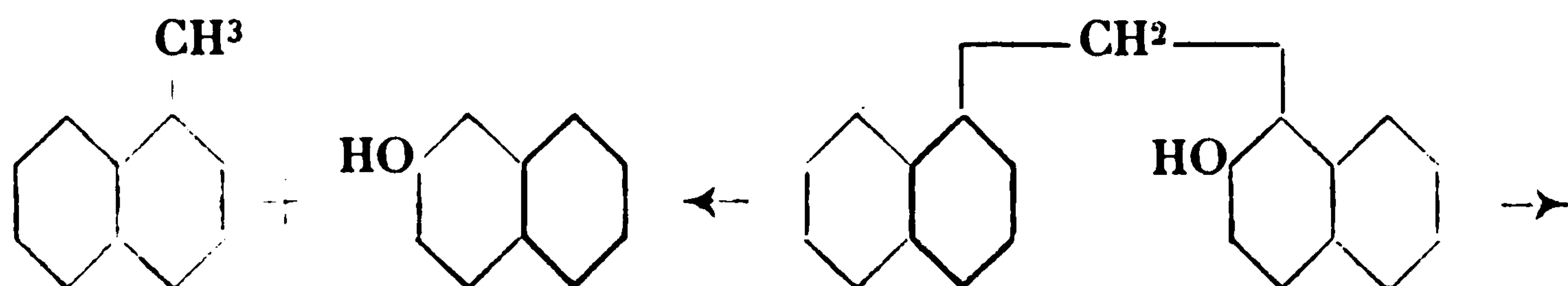


Le β.β-dioxydinaphtylphénylméthane, selon Wolff (4), se transforme en xanthène par chauffage dans la solution de toluène (110°) en présence de $SOCl^2$. Apparemment le processus a lieu dans ce cas avec plus de difficulté. Il faut noter en général que la complication de la molécule facilite la formation des xanthènes.

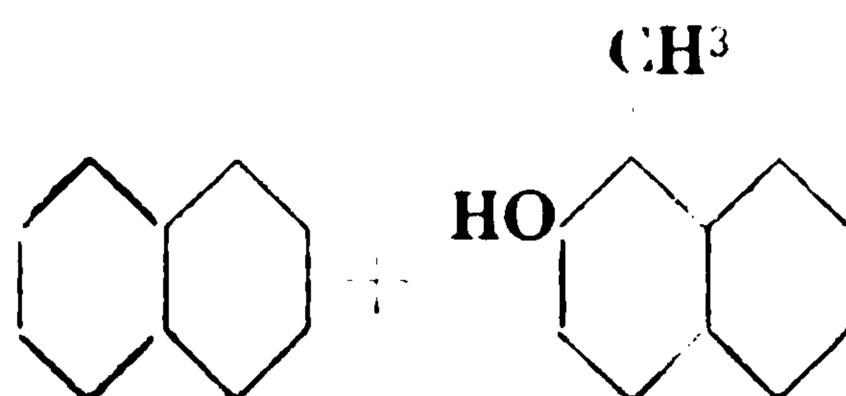
Sur la base de nos investigations avec le β.β-dioxydinaphthylméthane nous pouvons conclure que le xanthène qui se forme pendant la réaction se décompose lors de l'hydrogénation ultérieure presque entièrement selon le schéma suivant :



Le phénol A se décompose suivant deux directions sous la dépendance de l'endroit de la rupture de la molécule :



(3) Claisen. *Lieb. Ann.*, t. 257, p. 261. — Kovache, *Ann.* (9), t. 10, p. 203.
(4) *D. ch. G.*, t. 26, p. 84.



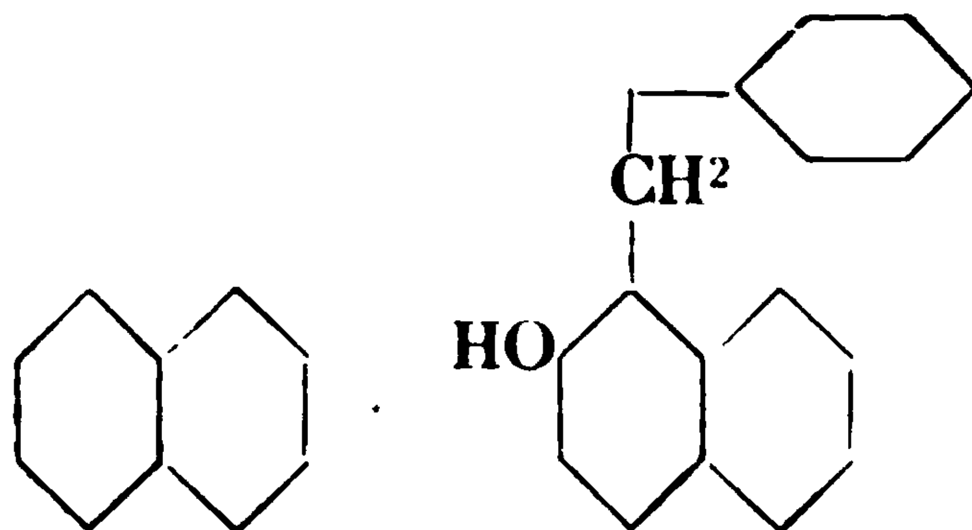
Nous avons réussi à isoler les substances suivantes : les naphtalènes des différents degrés d'hydrogénation (préférablement la décaline et l'hexaline et des traces de tétraline), déhydro-β-naphthol, le produit de l'hydrogénation du méthyl-β-naphtol et une petite quantité du xanthène même sous la forme de son dérivé tétrahydrogéné. Outre cela on obtient une grande quantité de produits de condensation, résineux et vitreux. Ces derniers possèdent probablement une liaison intérieure avec l'oxygène et présentent un mélange compliqué de substances qui ne peuvent être soumis à la distillation et isolées.

Dans le cas du β.β-dioxydinaphtylphénylméthane le processus a lieu d'une manière tout à fait analogue :

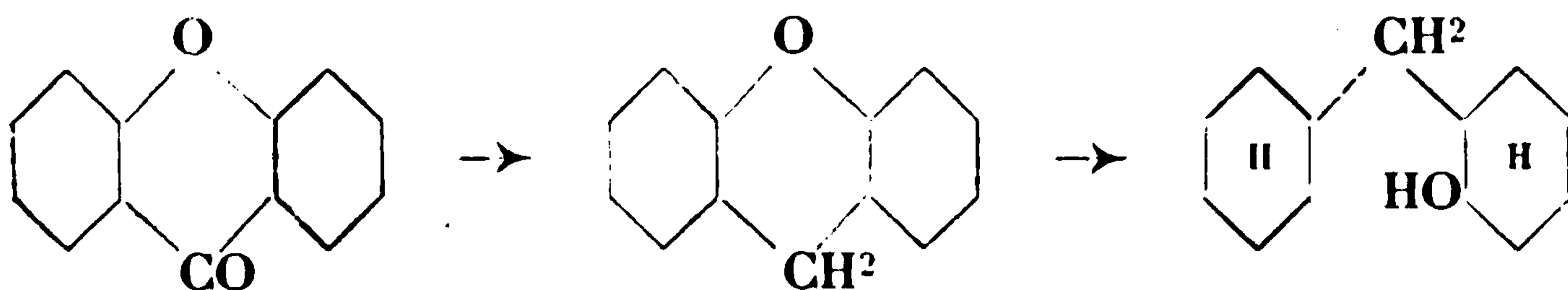
CH
OH HO → CH — O — →

CH
HO
A

CH²
HO → CH HO
A



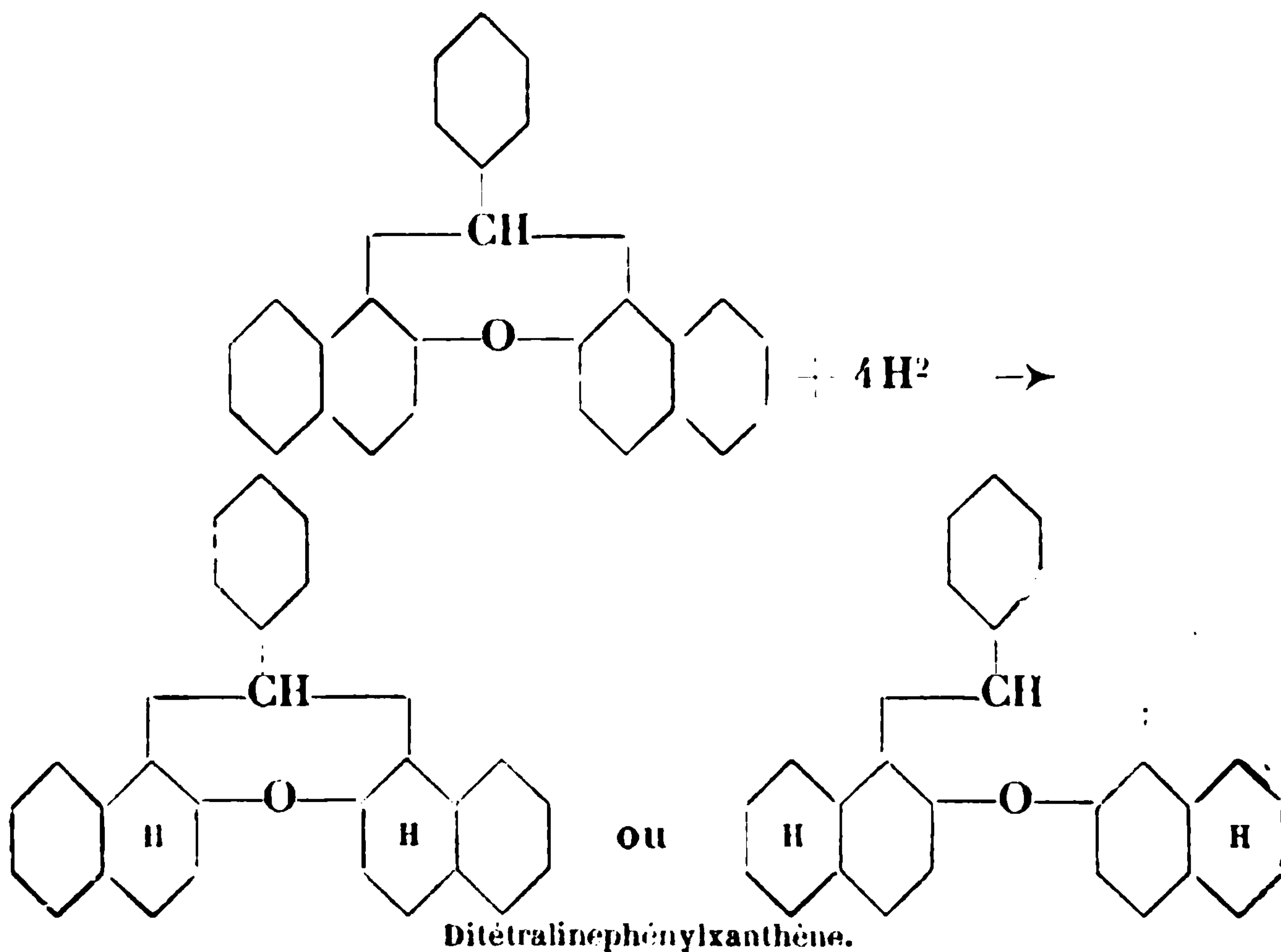
Il est à noter que dans les deux cas nous n'avons pas réussi à isoler le phénol intermédiaire A. Probablement qu'il est instable dans les conditions de la réaction et se décompose selon le schéma ci-dessus. L'existence du phénol de ce genre est indiquée dans le mémoire de MM. Ipatiew et Orlow (5). Ils ont pu obtenir et prouver son existence :



Le produit de départ, la xanthone, se transforme en xanthène et par la rupture d'un anneau intérieur fermé par l'oxygène forme le phénol.

La rupture de la molécule dans la direction : benzylnaphtalène -- β-naphtol est plus plus petite que dans la direction : naphtaléne + benzyl-β-naphtol.

Nous avons réussi à isoler des naphtalènes de divers degrés d'hydrogénation, β-décahydronaphtol, un dérivé de l'hydrogénation du benzylnaphtalène et, probablement, le ditétralinephénylxanthène, produit de l'hydrogénation du β.β-dioxydinaphtylméthane de départ :



Ditétralinephénylxanthène.

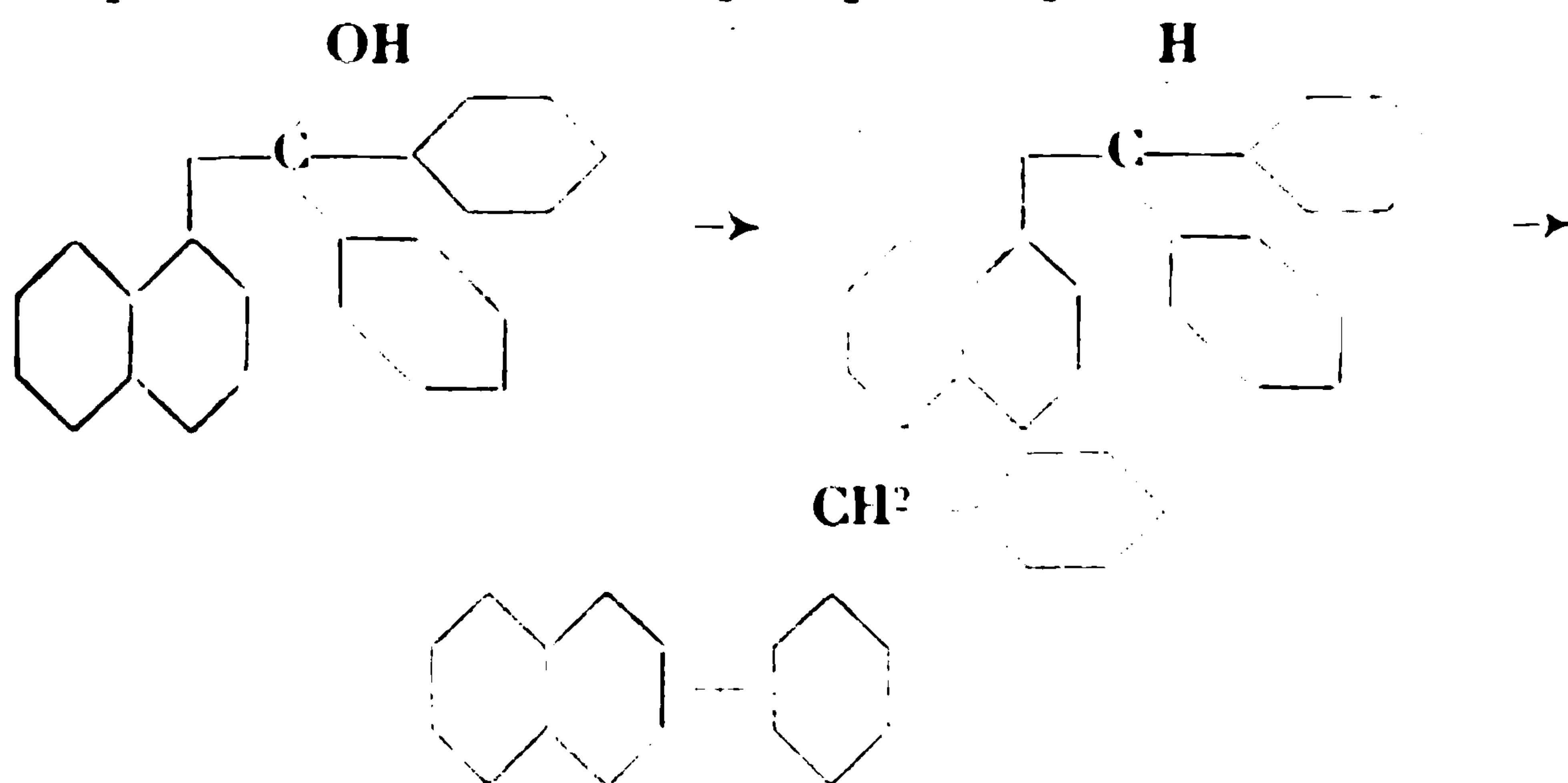
(5) *Bull.* (4), 1927, t. **41**, p. 208.

Il est impossible d'obtenir le perhydroxanthène. Evidemment que dans les conditions de la réaction il se forme un équilibre dans la distribution des atomes d'hydrogène entre les noyaux du naphtalène et du benzène. Dans l'hydrogénation ultérieure, en conséquence de la rupture de la molécule du xanthène, se forment les substances ci-dessus décrites et les résines visqueuses.

Ces dernières en quantités considérables accompagnent toujours la réaction, possèdent une liaison intérieure par l'oxygène et à en juger par leurs propriétés sont proches des résines de l'hydrogénation du dioxydinaphtylméthane.

Le noyau du benzène dans les réactions décrites est très stable, nous n'avons réussi à isoler aucune quantité de C^6H^{12} et toutes les substances obtenues conservent le groupe phénylique non transformé.

Nous avons pris le diphényl-α-naphtylcarbinol pour étudier la décomposition d'une substance qui possède les noyaux du naphtalène et du benzène et qui ne forme pas de xanthènes. Les résultats furent les mêmes : pendant l'hydrogénation il se produit une décomposition de la molécule presque complète suivant le schéma :



Les liaisons du C central avec les noyaux du benzène sont plus stables que les liaisons avec le noyau du naphtalène qui se libère par la rupture de la molécule. L'hydroxyle se remplace d'abord par l'hydrogène en formant le diphényl-α-naphtylméthane. Ce dernier, pendant l'hydrogénation ultérieure, se dédouble avec formation de naphthalènes hydrogénés et du dicyclohexylméthane. Dans le ballon reste une résine brune foncée qui pendant la distillation sous pression diminuée donne un distillat incolore et transparent qui se transforme à froid en une masse vitreuse.

Partie expérimentale.

I. *β.β-Dioxydinaphtylméthane.*

Le produit de départ a été préparé synthétiquement suivant les méthodes d'Abel (6) et Wollff (7) par la condensation du β-naphtol avec la formaldéhyde en solution dans l'acide acétique

(6) *D. ch. G.*, t. **25**, p. 3478.
(7) *D. ch. G.*, t. **26**, p. 84.

(50 0/0) ou dans l'alcool dilué avec chauffage faible. La température du bain-marie au-dessus de 70° nuit à la réaction parce que le produit devient lilas, et, pendant la cristallisation, on en perd beaucoup.

Après la séparation des cristaux le filtrat acétique refroidi peut être employé pour les condensations suivantes. Par la recristallisation dans l'alcool on a obtenu des aiguilles soyeuses dont le point de fusion est 192-193°.

100,0 de la subtance on été soumis à l'hydrogénation en deux portions. L'hydrogénation était effectuée dans l'appareil pour les pressions élevées d'une capacité de 800 ccm.; on introduisait 50,0 de β.β-dioxydinaphtylméthane avec 100,0 de cyclohexane (dissolvant), on ajoutait 5-8,0 de Ni^2O^3. La pression de départ de l'hydrogène était 80-100 atm., la réaction fut conduite à une température de 250-260°.

Les gaz de la réaction donnent une petite quantité d'hydrocarbures saturés. Après la distillation du dissolvant l'huile foncée qui reste (avec une fluorescence verte) a été distillée avec la vapeur d'eau. Pendant cette opération passa 55,0 d'huile limpide et incolore qui devint jaune à l'air. Dans le ballon est restée 37,0 d'une résine noire et épaisse. L'huile fut d'abord divisée par distillation en trois fractions :

I fraction..........	185-215°	32,0
II —	215-240°	4,0
III —	> 240°	5,0

La fr. I (185-215°) possède une odeur tétralinique; cette fraction fut hydrogénée à 270°. Le produit est une huile transparente qui après lavage par H^2SO^4 conc. et de l'eau fut séchée et distillée entre 187-196°. Cette fraction fut fractionnée et donna entre 188-191° une huile limpide ayant les propriétés de la décaline :

$$d^{15}_{15} = 0,8765 ; \quad n^{D}_{15} = 1,4358 ; \quad M \text{ (dans } C^6H^6) = 142$$

Analyse. — C 0/0, 86,90; H 0/0, 13,21. — Calculé pour $C^{10}H^{18}$: C 0/0, 86,95; H 0/0, 13,05.

5,0 de ce produit furent déshydrogénés avec 2,0 de fleur de soufre à 210-230°, après quoi nous avons obtenu un peu de naphtalène.

La fr. 215-240° est une huile qui devient bientôt foncée. En chauffant 2,0 d'huile avec le phényl-iso-cyanate on obtient un corps cristallin qui, après recristallisation dans l'alcool fond à 164°.

Dosage d'azote dans le phényluréthane. — I. N 0/0, 5,02; II. N 0/0, 5,02. — Calculé pour $C^{17}H^{23}O^2N$: N 0/0, 5,13.

Ainsi on peut conclure que l'on a la phényluréthane du décahydronaphtol. Pendant la distillation de la fraction 215-240° on obtient une fraction 225-240° laquelle après quelque temps se solidifie en une masse cristalline. Ces cristaux furent séparés et après trois recristallisations dans l'alcool montrent le point de fus. 74°.

Analyse. — I. C 0/0, 77,36; H 0/0, 12,26.— II. C 0/0, 77,22; H 0/0, 12,32. — Calculé pour $C^{10}H^{18}O$: C 0/0, 77,42; H 0/0, 12,32.

Ainsi ces cristaux sont le β-décahydronaphtol car ses données s'accordent parfaitement avec les données de M. Leroux (8).

L'huile restante ainsi que la fr. III (240-270°) ne furent pas explorées plus profondément, mais à en juger par l'hydroxyle qu'elles contiennent nous nous permettons de les envisager comme un mélange de naphtols de différents degrés d'hydrogénation.

Le résidu résineux après la distillation par la vapeur d'eau fut distillée sous pression diminuée :

I fraction............	133-145°	III fraction............	255-270°
II —	230-245°		

La plus grande partie de la résine ne distille pas et présente une apparence noire et épaisse, elle est soluble dans l'éther et la ligroïne.

La fr. 133-145°, pendant la distillation sous pression atmosphérique, donne une fr. 233-246° dont on obtient encore une portion de β-décahydronaphtol.

La fr. 230-245° fut chauffée avec une solution (20 0/0) de NaOH. Acidulant la couche alcaline avec H^2SO^4 on obtient 0gr,9 de longues aiguilles. Ces dernières après recristallisation dans la ligroïne et ensuite dans l'eau chaude possèdent la température de fus. 104-105°.

Analyse. — C 0/0, 83,47 ; H 0/0, 11,79. — Calculé pour $C^{15}H^{20}O$: C 0/0, 83,67 ; H 0/0, 11,39.

Avec le phényl-iso-cyanate se forment des cristaux de point de fus. 187°.

Dosage d'azote. — N 0/0. 4,88. — Calculé : N 0/0, 4,98.

Conformément à ces données on peut envisager le produit obtenu comme le β-méthylnaphtol. Il est impossible d'établir le degré de l'hydrogénation à cause de la petite quantité de substance.

La IIIe fr. (255-270°, 18 mm.) est une huile visqueuse de la consistance et de la couleur du miel, elle devient foncée rapidement. Par une évaporation lente à l'air de la solution (C^2H^5OH + éther) on obtient près de 2,0 d'aiguilles fines qui après recristallisation dans l'alcool ont le point de fusion 177-180°. Ces cristaux se dissolvent dans H^2SO^4 conc. sous un faible chauffage et forment une solution rose avec une magnifique fluorescence verte vive. La phényluréthane ne se forme pas et par conséquent l'oxygène hydroxylique est absent dans la molécule quoique les données de l'analyse indiquent la présence d'une atome d'oxygène. L'oxydation avec K^2MnO^4 produit une décomposition complète, on ne peut que constater la présence de l'acide benzoïque. Soumise à l'action de HNO^2 dil., la substance passe à l'état d'une résine visqueuse rouge dont on ne parvint pas à isoler quelque produit déterminé. Le mélange nitrant produit une nitration ce qui prouve que le produit n'est pas hydrogéné complètement.

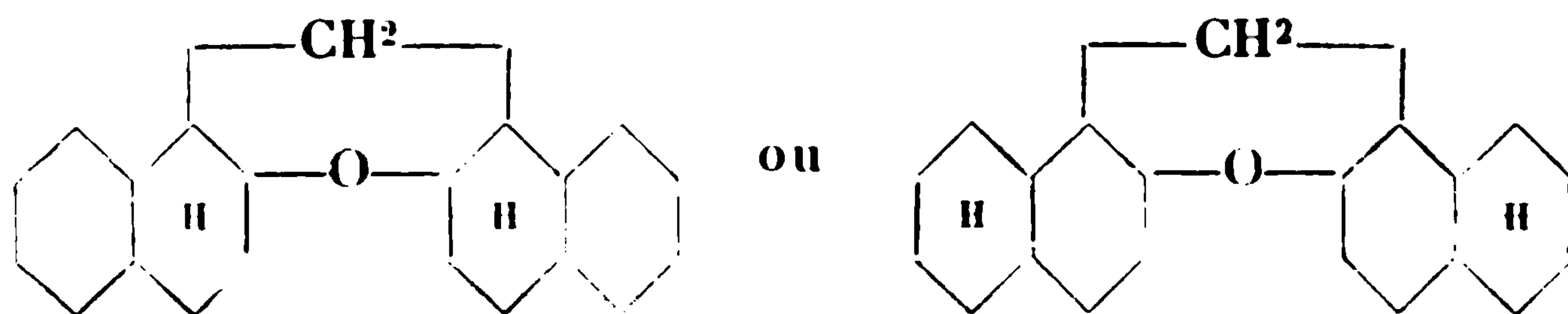
Analyse. — I. C 0/0, 87,01 ; H 0/0, 7,66. — II. C 0/0, 87,96 ; H 0/0, 7,69. — III. C 0/0, 87,23 ; H 0/0, 7,61. — Calculé pour $C^{21}H^{22}O$: C 0/0, 86,89 ; H 0/0, 7,58.

On peut donc admettre que les cristaux ci-dessus décrits ne sont qu'un xanthène. Nous avons tâché de déterminer le degré de l'hy-

(8) *C. R.*, 1905, t. **141**, p. 953 ; *Ann.* (8), 1911, t. **21**, p. 483.

drogénation par la déshydrogénation quantitative selon le méthode de Ruzicka.

H^2S, 1gr,1168; H^2, 0gr,072. — Calculé pour $C^{21}H^{22}O$: H. 0gr,065, ce qui correspond à un ditétrahydronaphtylxanthène :



L'huile restante ainsi que la résine contiennent l'oxygène intérieur et présentent un mélange de plusieurs substances qu'on ne parvient plus à étudier.

II. β.β-*Dioxydinaphtylphén振méthane.*

La synthèse de cette substance a été faite d'après la méthode de MM. Hewitt et Turner (9) par la condensation du β-naphtol avec le triphénylcarbinol en solution acide acétique glacial sous l'action de HCl (*d.* = 1,19). Les auteurs recommandent de purifier le produit des restes des $C^{10}H^7OH$ et $(C^6H^5)^3$ conc. par la recristallisation dans l'acide acétique glacial. Cette opération présente des difficultés quand on prépare le produit en grande quantité à cause de sa faible solubilité dans l'acide. D'autre part, à la température d'ébullition de l'acide acétique on observe partiellement la formation du xanthène. C'est pourquoi nous avons trouvé que les modifications suivantes sont très avantageuses. On place les cristaux filtrés à la trompe dans un ballon plein d'eau avec une quantité de NH^3 suffisante pour que le mélange ait une réaction alcaline, on chauffe le ballon, en le remuant, au bain-marie (1 22). Les cristaux, après filtration à la trompe, sont digérés 3-4 fois avec de l'alcool dilué chaud. Après ces opération les cristaux furent soumis à la dessiccation dans un thermostat à 100-110°. La substance est pure et fond à 197°.

L'hydrogénation fut effectuée dans les conditions ci-dessus décrites à la température de 250-280°. Malgré la différence de température de 30 degrés les produits obtenus sont les mêmes.

Dans les gaz de la réaction on trouve une certaine quantité d'hydrocarbures (1-3 0/0). Après la réaction on obtient une huile jaune et limpide avec une forte fluorescence verte. Le dissolvant (C^6H^{12}) fut chassé par distillation, l'huile restante était d'une couleur sombre possédant une odeur mixte de tétraline et de térébenthine.

Le traitement de ce produit peut se faire de deux manières : 1° en ajoutant peu à peu de la ligroïne (ou de l'éther de pétrole) à l'huile, on fait dégager une couche cristalline dont la masse s'accroît rapidement. Les cristaux sont peu solubles dans l'alcool froid et, après recristallisation dans l'alcool ont la température de fusion 167-168°. Le filtrat a été distillé avec la vapeur d'eau. On obtient une huile incolore qui jaunit bientôt et possède une odeur de naph-

(9) *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 203.

talènes hydrogénés. Il ne reste dans le ballon qu'une masse résineuse et visqueuse, dont on peut obtenir, par l'action de l'éther et de l'alcool encore une petite quantité de cristaux;

2° Le produit de l'hydrogénation est soumis à la distillation avec la vapeur d'eau, mais ce procédé est moins applicable parce que les cristaux se dégagent difficilement de la résine visqueuse et demandent plusieurs recristallisations accompagnées de pertes.

On obtient :

Huile par la distillation à la vapeur d'eau	70.0
Cristaux	40.0
Distillat de la résine dans le vide	20.0
Résine solide	70-75.0

L'huile fut divisée en deux fractions :

I fraction...	185-215°	36,0	II fraction..	220-250°	31,0

La fr. 185-215° fut divisée par distillation en fractions suivantes :

I	190-195°	n_D^{18} = 1,4803	d_{15}^{18} = 0,9062	18,0
II	196-198°	= 1,4890	= 0,9337	
III	200-201°	= 1,5176	= 0,9542	5,0
IV	204-213°	= 1,5631	= 0,9852	10,0

Les fr. I et II soumises à une hydrogénation (270°) ont formé une huile qui est identique à la décaline T d'éb. = 189-190° ; n_D^{18} = 1,4377 ; d_{15}^{18} = 0,87,69.

Analyse. — C 0/0, 87,13; H 0/0, 13,31. — Calculé pour $C^{10}H^{18}$: C 0/0(87,95; H 0/0, 13,05.

10,0 de la fr. 204-213 ont été déshydrogénés avec du soufre. Nous avons obtenu le naphtalène dont le picrate fond à 149°.

Fr. 220-250°. Le chauffage avec le sodium produit une vive réaction. Le phényl-iso-cyanate forme une phényluréthane dont la température de fusion est de 163-164°. La fraction 230-240° qui fut séparée de la fraction 220-250° se solidifia tout entière en une masse cristalline et représenta le β-décahydronaphtol. (P. F. = 73 0/0.)

Analyse. — C 0/0, 77,67; H 0/0, 11,73. — Calculé pour $C^{10}H^{18}O$: C 0/0, 77,92; H 0/0, 4,68.

L'huile restant après la séparation des cristaux fut agitée plusieurs jours avec $NaHSO^3$. Le produit cristallin blanc (1gr,2) fut décomposé par le bicarbonate de sodium. On peut obtenir 0gr,5 d'une huile inconnue qui possède une forte odeur de menthe poivrée.

Les cristaux dégagés par la ligroïne ont, après recristallisation dans l'alcool, la température de fusion de 168-168°. Ils sont insolubles dans l'eau et l'alcali, peu solubles dans l'éthanol, l'acide acétique glacial, la ligroïne, bien solubles dans l'éther, le benzène et le cyclohexane. On obtient une solution rose avec une fluorescence verte vive par un faible chauffage avec H^2SO^4 conc. Le mélange nitrant donne la même solution et transforme les cristaux en une résine noire. La réaction avec le sodium et les données de

l'analyse indiquent la présence d'un oxygène, mais le phényluréthane ne se forme pas. Nous supposons ici le dérivé du xanthène.

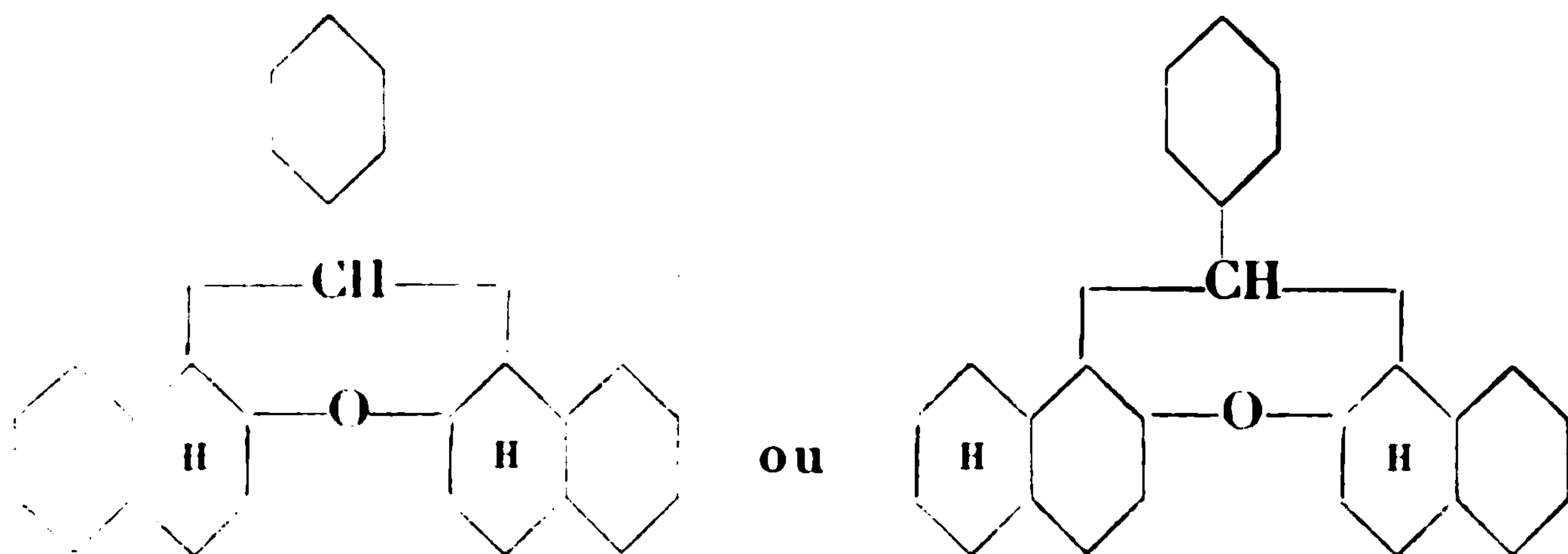
Analyse. — I. C 0/0, 88,46 : H 0/0, 6,41. — II. C 0/0, 88,35 ; H 0/0, 6,33. — III. C 0/0, 88,41 ; H 0/0. 6,55. — Calculé pour le tétrahydronaphtylphénylxanthène : C 0/0, 88,48 ; M 0/0, 6,16.

M = 352 (dans C^6H^6). Calculé : M = 366.

Dans le but de déterminer le degré d'hydrogénation de ce xanthène nous avons effectuée la déshydrogénation par le soufre.

H^2S, 0,2856 ; H, 0,0168. — Calculé : H, 0,0167.

Selon toute probabilité nous avons ici le ditétrahydronaphtylphénylxanthène de structure :



La résine restant de la distillation par les vapeurs d'eau fut fractionnée sous 18 mm. :

I fraction	145–190°	III fraction	208–209°
II —	198–199°		

De la fraction 145-190 (18 mm.) nous avons pu isoler le β-décahydronaphtol.

La fr. 198-199° (18 mm.) est une huile de la consistance du glycérol qui devient vite foncée :

$$d_{15}^{15} = 0{,}9738 ; \qquad M = 362$$

Analyse. — C 0/0, 85,51 ; H 0/0, 11,61 : C 0/0, 85,42 ; H 0/0, 11,70.

La phényluréthane ne se forme pas. Il est possible que cette huile présente un mélange de xanthènes de haut degré d'hydrogénation car l'intensité de la nitration n'est pas grande.

De la fr. 145-190° (18 mm.) nous avons isolé 8,0 de la fraction 185-186° dont les constantes sont les suivantes :

$$M = 198 ; \qquad d_{15}^{15} = 0{,}9806 ; \qquad n_D^{20} = 1{,}5249$$

Analyse. — C 0/0, 88,46 ; H 0/0, 11,46 ; C 0/0, 88,35 ; H 0/0, 11,41.

Cette fraction sans aucun doute représente le produit d'hydrogénation de l'α-benzylnaphtalène car ces constantes sont très proches des constantes obtenues par l'hydrogénation de l'α-benzylnaphtalène lui-même.

La fraction 208-270° est une huile dense comme le miel, elle devient foncée à l'air. Pendant la cristallisation lente dans un mélange d'alcool et d'éther se déposent des cristaux du xanthène ci-dessus décrit avec la température de fusion de 167°.

L'huile restant après la séparation des cristaux fut analysée :

C = 88,43 0/0; H = 6,65 0/0; C = 88,35 0/0; H = 6,58 0/0

Ces données sont très proches des données des analyses du xanthéne. Comme l'huile ne forme pas de phényluréthane, mais contient de l'oxygène, il faut admettre qu'elle représente un mélange de xanthènes de divers degrés d'hydrogénation.

Par hydrogénation ultérieure des cristaux du xanthène (t. de f. = 167°) l'adjonction d'hydrogène ne se fait pas, mais la substance se dédouble en partie en naphtalèue et résine.

III. Diphényl-α-naphtylcarbinol.

Nous avons obtenu ce carbinol par la méthode décrite par M. Acree (10) à partir de la benzophénone et de l'α-naphtylbromure (méthode de M. Grignard). Le produit après la recristallisation dans l'alcool fond à 133°.

Pendant l'hydrogénation à 250° se produit une séparation d'eau avec formation d'α-naphtyldiphénylméthane qui forme dans le tube une couche jaune et compacte. Après la recristallisation dans un mélange d'alcool et d'éther l'hydrocarbure devient pur, d'une température de fusion de 149°,5.

L'hydrogénation ultérieure fut produite à 280-290°.

Nous avons recueilli un liquide jaunâtre avec une faible fluorescence violette. Le cyclohexane fut chassé et l'huile restante divisée par la distillation :

I fraction	182-210°	Le résidu .... > [illegible]
II —	237-258°	

Fr. 182-210. — Après le chauffage avec H^2SO^4 conc. et la distillation avec le sodium nous avons obtenu une huile claire et transparente qui représente la décaline :

t d'éb. = 185-190°; d^{25}_{15} = 0,8796; n^{20}_{D} = 1,4720
M = 142 M calculé = 138°

Analyse. — C 0/0, 87,46; H 0/0, 13,18. — Calculé pour $C^{10}H^{18}$: C 0/0, 87,95; H 0/0, 13,05.

Fr. 237-258°. Huile incolore qui après lavage avec H^2SO^4 conc. et distillation avait la T d'ébullition 216-252°. A en juger par les données obtenues, cette fraction est le dicyclohexylméthane :

d^{25}_{15} = 0,8820; n^{20}_{D} = 1,4822; M = 182, calculé = 178

Analyse. — C 0/0, 86,62 ; H 0/0, 13,26; C 0/0, 86,53; H 0/0, 13,36. — Calculé pour $C^{13}H^{24}$: C 0/0 86,66; H 0/0, 13,34.

Le résidu du ballon fut distillé sous pression diminuée :

| 20 mm. | : I........... 144-147° reste du dicyclohexylméthane.
— II........... 240-280° masse vitreuse incolore.
— III.......... Le résidu est une résine noire.

(10) *D. ch. G.*, t. 37, p. 627.

RÉSUMÉ.

1° Pendant l'hydrogénation des dioxydinaphtyl- et dioxydinaphtyl-phénylméthanes a lieu une élimination des éléments de l'eau avec formation des xanthènes correspondants. Ces derniers subissent ensuite une hydrogénation ultérieure et se dédoublent en partie ;

2° Parmi les produits, outre la décaline, le β-décahydronaphtol, etc., on trouve toujours une certaine quantité d'huiles épaisses et de résines qui présentent la même structure, à en juger d'après la présence d'un atome d'oxygène intérieur ;

3° La rupture de la molécule du xanthène se fait dans deux directions différentes ;

4° La liaison du noyau du naphtalène avec le carbone central est beaucoup plus faible que celle du noyau benzénique ;

5° A partir du diphényl-α-naphtylcarbinol se forme la diphényl-α-naphtylméthane qui se dédouble ensuite en naphtalène et dicyclohexylméthane.

(Institut chimique de l'Académie des Sciences.)

N° 125. — Isomérie cis-trans et empêchement stérique. XI. Etude des o-éthylcyclohexanols; par MM. G. VAVON et V. M. MITCHOVITCH.

(3.8.1929.)

Ce mémoire contient l'étude des *o*-éthylcyclohexanols *cis* et *trans* et leurs éthers au point de vue des vitesses de réaction.

Les 2 alcools ont été préparés par hydrogénation de l'*o*-éthylcyclohexanone; le *cis* en employant le noir de platine, le *trans* en employant le sodium et l'alcool. Nous donnerons successivement la préparation :

A. — De l'*o*-éthylcyclohexanone ;
B. — De l'*o*-éthylcyclohexanol *cis* et ses éthers ;
C. — De l'*o*-éthylclohexanol *trans* et ses éthers ;
D. — Les vitesses de réaction comparées dans les 2 séries.

A. — *o*-ETHYLCYCLOHEXANONE.

L'*o*-éthylcyclohexanone a été décrite par différents auteurs : Leser (1) l'obtient par action des alcalis sur l'éthylcyclohexanonecarbonate d'éthyle. Eb. = 182-185°.

Bouveault et Chereau (2) la préparent par condensation de l'*o*-chlorocyclohexanone avec le magnésien du bromure d'éthyle. Eb_{10} = 65° ; semicarbazone, F. 157°.

Par action de l'oxyde de cyclohexène sur C^2H^5MgBr et déshydrogénation de l'alcool formé, Bedos (3) obtient une cétone, Eb_{11} = 50-51° qui ne donne ni oxime, ni semicarbazone.

(1) LESER, *C. R.*, 1905, t. **141**, p. 1033; *Ann. ch.* (8), 1912, t. **26**, p. 234.
(2) BOUVEAULT et CHEREAU, *C. R.*, 1906, t. **142**, p. 1086.
(3) BEDOS, *Bull.*, 1923, t. **33**, p. 164.

Anziani (4), dans une étude d'ensemble sur la vitesse d'oximation des cyclohexanones, prépare l'*o*-éthylcyclohexanone par action de C^2H^5MgBr sur l'*o*-chlorocyclohexanol et oxydation chromique de l'alcool formé. Cette cétone bout à 174-175° et donne une semicarbazone fondant à 134-135°. Elle présente une vitesse d'oximation beaucoup plus faible que celle de ses homologues inférieurs ou supérieurs, ce qui conduit Anziani à envisager pour cette cétone une constitution différente des autres cyclohexanones étudiées.

Ces données contradictoires nous ont amenés à préparer l'*o*-éthylcyclohexanone par des méthodes variées.

I. — Hydrogénation de l'*o*-éthylphénol et oxydation ultérieure de l'alcool obtenu.

II. — Condensation de la cyclohexanone avec l'aldéhyde éthylique et hydrogénation de l'éthylidène-cyclohexanone formée.

III. — Action de l'*o*-chlorocyclohexanone sur le magnésien du bromure d'éthyle.

1. — *Préparation de l'o-éthylcyclohexanone à partir de l'o-éthylphénol.*

Nous avons préparé l'*o*-éthylphénol par le procédé classique déjà employé par Béhal et Choay (5) : nitration de l'éthyl-benzène, réduction du dérivé nitré en amine, purification de l'*o*-éthylaniline par son dérivé acétylé, puis diazotation et transformation de cette amine en phénol.

Pour nitrer l'éthylbenzène nous avons employé le nitrate d'éthyle en suivant la technique que Raudnitz (6) a utilisée pour la nitration du diphényle et du carbazol : on émulsionne 100 gr. d'éthylbenzène avec 500 gr. d'acide sulfurique concentré, on maintient entre —5° et 0° et l'on introduit peu à peu 86 gr. de nitrate d'éthyle. Le mélange devenu homogène est abandonné pendant 2 h. puis versé sur la glace.

Le rendement en dérivé mononitré brut est de 90 0/0.

Les 2 isomères ortho et para qui constituent le mélange ont été séparés par distillation fractionnée. On obtient environ 2 parties de dérivé ortho. $Eb_9 = 102°$, pour une de para $Eb_9 = 114\text{-}115°$.

Réduction en amines. — Les dérivés nitrés ont été hydrogénés par le noir de platine en milieu acétique.

La réaction rapide au début, se ralentit vers la fin ; elle est un peu plus lente pour le dérivé ortho que pour le para. Voici à titre d'exemple 2 expériences faites avec le même échantillon de 1 gr. de platine :

La 1re sur 42 gr. de dérivé ortho dissous dans 42 gr. d'ac. acétique
La 2e sur 60 gr. — para — 60 gr. —

I	Volumes (litres)	8	16	19	
	Temps (minutes)......	44	177	477	(H^2 = 21 l.)
II	Volumes (litres)	8	16	24	27
	Temps (minutes)	26	100	280	460

(4) Anziani, *Thèse de doctorat*, Nancy, 1927, p. 83.
(5) Béhal et Choay, *Bull.*, (3), 1894, t. 11, p. 206.
(6) Raudnitz, *D. ch. G.*, 1927, t. 60, p. 738.

Le rendement en amine a été de 77 0/0 pour le dérivé ortho, 87 0/0 pour le dérivé para.

Les amines purifiées par les dérivés acétylés (ortho F. 111-112°, para F. 91-92°) distillent l'une et l'autre à 95-96° sous 10 mm.

Par diazotation et transformation en phénols le rendement par rapport à la théorie a été de 63 0/0 pour l'ortho et de 80 0/0 pour le para.

L'*o*-éthylphénol distille à 200-201°, le para à 214-215° et fond à 45–46°. Ce sont les constantes données par Béhal et Choay.

En vue d'une utilisation possible pour une autre étude faite par l'un de nous, nous avons préparé quelques dérivés solides de ces deux phénols : les phényluréthanes, les paranitrobenzoates et dinitrobenzoates. Les éthers-sels ont été obtenus par action du chlorure d'acide sur le phénol en présence de soude et de xylène et purifiés par cristallisation :

Les *p*-nitrobenzoates dans l'éther de pétrole puis l'alcool, les dinitrobenzoates, dans l'éther puis l'alcool pour l'ortho, dans la ligroïne puis l'éther pour le para :

	Éthylphénol	
	Ortho	Para
Eb.	200°–201°	214°–215°
F	»	45°–46°
Phényluréthaue	141°	120°
Dinitro-3.5-benzoate	108°	132°–133°
Paranitrobenzoate	56°–57°	80°–81°

Nous avons déterminé les coefficients d'extractibilité de ces phénols (0/0 du phénol extrait à sa solution alcaline normale par un volume double d'éther à 15°) (7).

Ces coefficients sont de 45 0/0 pour l'ortho et 25 0/0 pour le para.

Ortho-éthylcyclohexanone.

L'hydrogénation de l'*o*-éthylphénol par le noir de platine se fait sans difficulté en milieu acétique. La réaction est néanmoins plus lente que pour le phénol ordinaire. Elle conduit à un mélange de cyclohexanols *cis* et *trans* distillant à 76-79° sous 12 mm., le rendement est de 80 0/0.

Cet alcool brut oxydé par le mélange chromique donne la cétone correspondante avec un rendement de 82 0/0.

L'*o-éthylcyclohexanone* est un liquide incolore d'une odeur forte rappelant la menthe. Elle réagit sur le bisulfite de soude, et donne facilement une oxime et une semicarbazoue.

Régénérée de sa semicarbazone, elle présente les constantes suivantes :

$$Eb_{13} = 67 \qquad d_4^{16} = 0,9224 \qquad n_D^{16} = 1,4528$$

Analyse. — Subst., $0^{gr},1086$; CO^2, 0,3024; H^2O, 0,1106. — Trouvé : C 0/0, 75,94; H 0/0, 11,40. — Calculé pour $C^8H^{14}O$: C 0/0, 76,12; H 0/0, 11,19.

(7) VAVON et ZAHARIA, *Ann. de l'Office National des Combustibles liquides*, 1928, p. 541; *C. R.*, 1928, t. **187**, p. 346.

Semicarbazone. — Traitée par le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de potassium, cette cétone réagit déjà à froid et donne la semicarbazone avec un bon rendement. Celle-ci cristallisée dans le benzène fond à 101°.

Analyse. — Subst., 0gr,1028; CO^2, 0,2223; H^2O, 0,0888. — Trouvé : C 0/0, 58,98; H 0/0, 9,45. — Calculé pour $C^9H^{17}N^3O$: C 0/0, 58,96; H 0/0, 9,36.

Cette semicarbazone, en milieu hydroalcoolique et en présence d'acide chlorhydrique, fixe facilement 2H en donnant l'*o-éthyl-cyclohexylsemicarbazide*, $C^6H^{10}<\begin{matrix}C^2H^5\\ NH.NH.CO.NH^2\end{matrix}$ qui, après cristallisation dans le benzène, fond à 149°.

Oxime. — L'oxime se prépare sans difficulté par action du chlorhydrate d'hydroxylamine et de la soude sur la cétone. Après cristallisation dans l'alcool aqueux elle fond à 60°.

Par hydrogénation au noir de platine en milieu hydroalcoolique et en présence d'acide chlorhydrique, si l'on arrête l'opération après fixation de 2H, l'on obtient l'*o-éthyl-β-hydroxylamine* $C^6H^{10}<\begin{matrix}C^2H^5\\ NHOH\end{matrix}$. Après cristallisation dans l'éther de pétrole, cette hydroxylamine fond à 66°.

Poids moléculaire. — Subst., 0gr,1116; acide chlorhydrique n 10, 7,88. — P. M. trouvé : 142,5. — Calculé pour $C^8H^{17}ON$: 143.

Analyse. — Subst., 0gr,1038; CO^2, 0,2563; H^2O, 0,1110. — Trouvé : C 0/0, 67,34; H 0/0, 11,96. — Calculé pour $C^8H^{17}ON$: C 0/0, 67,07; H 0/0, 11,97.

II. — *Condensation de la cyclohexanone avec l'aldéhyde éthylique.*

La condensation de cyclohexanone et de l'aldéhyde éthylique a été effectuée en présence de soude suivant la technique de Grignard et Dubien (8). Le cétol obtenu déshydraté par distillation sous vide en présence d'acide oxalique ou de bisulfate de potasse donne l'éthylidène-cyclohexanone, dont les constantes physiques sont les suivantes :

$$Eb_{10} = 77\text{-}79 \qquad d_4^4 = 0{,}9807 \qquad n_D^4 = 1{,}4963$$
$$\text{R.M. trouvée, } 36{,}94 \qquad \text{Calculé pour } C^8H^{12}O,\ 36{,}62$$

La semicarbazone de cette cétone se dissout difficilement dans les solvants organiques courants. Cristallisée dans l'alcool elle fond avec décomposition vers 192° au bain sulfurique et à 205° au bain de mercure.

Analyse. — Subst., 0gr,1008; CO, 0,2193; H^2O, 0,0752. — Trouvé : C 0/0, 59,34; H 0/0, 8,35. — Calculé pour $C^9H^{15}N^3O$: C 0/0, 59,62; H 0/0, 8,35.

L'*éthylidène-cyclohexanone* en solution éthérée fixe facilement 2H par le noir de platine.

La cétone saturée obtenue est identique à celle qui provient de l'o-éthylphénol. — Les 2 semicarbazones ainsi que leur mélange

(8) GRIGNARD et DUBIEN, *Ann. chim.* (10), 1924, t. 2, p. 288. — Cf. PASTUREAU et Mlle ZAMENHOF, *Bull.*, 1926, t. 39, p. 1431.

fondent à 161°; de même les 2 oximes et leur mélange fondent à 60°.

Remarque. — Au cours d'une étude sur la condensation de la cyclohexanone avec différentes aldéhydes, Garland et Reid (9) indiquent que dans les cas des aldéhydes propylique, butylique et heptylique il se déclanche une vive réaction dans laquelle l'aldéhyde se condense sur elle-même, la cyclohexanone restant inaltérée.

Avec l'aldéhyde éthylique nous avons obtenu des rendements d'environ 30 0/0 en cétol brut et 17 0/0 en cétone éthylénique (77-80° sous 10 mm.). Ce rendement varie peu que l'on emploie de la soude plus ou moins concentrée de 4 0/0 à 15 0/0, de la baryte, que l'on opére à 0° ou à 20°, que l'on dilue ou non la cyclohexanone avec de l'éther.

Un essai fait sur une molécule de cyclohexanone et une molécule d'aldéhyde propylique a donné 21 gr. de propylidène-cyclohexanone soit un rendement de 15 0/0. Cette cétone éthylénique, par hydrogénation au noir de platine, donne l'*o*-propylcyclohexanone identique à celle qui provient de l'*o*-propylphénol : semicarbazide F. 103-104°, oxime F. 67-68° (10).

III. — *Action de l'o-chlorocyclohexanone sur le magnésien du bromure d'éthyle.*

Par action de la chlorocyclohexanone sur les magnésiens Bouveault et Chéreau (*loc. cit.*) ont préparé l'*o*-méthyl, l'*o*-éthyl et l'*o*-isopropylcyclohexanones. Les auteurs ne donnent pas de détails sur le mode opératoire.

Si l'on introduit peu à peu une solution éthérée de chlorocyclohexanone (*a*) dans le magnésien du bromure d'éthyle, il se produit une réaction vive avec dégagement gazeux. L'introduction terminée le liquide se sépare bientôt en deux couches. Abandonné jusqu'au lendemain, puis décomposé par l'eau, il donne, après rectification sous vide, une faible quantité de cétone, passant entre 64-69° sous 11 mm. qui contient encore un peu de produits chlorés.

Le rendement en cétone n'est guère que 10 à 15 0/0.

Le rendement est beaucoup amélioré si, après avoir introduit la chlorocyclohexanone, on distille l'éther et qu'on maintienne la température du B.-M. entre 60-80°; il se déclanche alors une réaction, la masse devient visqueuse et se boursoufle.

Après décomposition par l'eau en présence d'éther et rectification l'on a un rendement de 50 à 60 0/0 en cétone ne contenant plus de produits chlorés.

Cette cétone n'est pas homogène : une partie s'oxime rapidement et le reste bien plus lentement. Si l'on fait la semicarbazone dans

(9) GARLAND et REID, *Am. chem. Soc.*, 1925, t. **47**, p. 2333.
(10) VAVON et ANZIANI, *Bull.* (4), 1927, t. **41**, p. 1642.
(*a*) L'o-chlorocyclohexanone a été préparée d'après indications des auteurs en chlorant le cyclohexanol en présence de carbonate de calcium et d'eau. $Eb_{11} = 80°,5$; F. 24°.

les conditions habituelles, on obtient un produit solide très difficile à purifier. En modifiant les conditions expérimentales on peut obtenir, avec un même échantillon de cette cétone, tantôt une semicarbazone fondant à 161°, tantôt une semicarbazone fondant à 133-134°. Ce produit cétonique est en effet constitué par un mélange d'o-éthylcyclohexanone et d'éthylcyclopentylcétone.

Pour séparer ces deux cétones, on peut profiter de la différence de leur vitesse de réaction sur le chlorhydrate de semicarbazide. Celui-ci est employé par tiers dans trois opérations successives. La première semicarbazone formée, après une seule cristallisation dans le benzène fond à 161°. La deuxième semicarbazone est un mélange difficile à purifier. Enfin la troisième semicarbazone, après une cristallisation dans le benzène fond à 134°.

La cétone régénérée de la première semicarbazone est identique à l'*o*-éthylcyclohexanone préparée par les méthodes précédentes : mêmes constantes physiques, même semicarbazone, même semicarbazide, même oxime.

Ethylcyclopentylcétone. — La semicarbazone fondant à 134° donne par hydrolyse une cétone dont les constantes physiques sont :

$$Eb = 174_5\text{-}175° \qquad d_4^{16} = 0{,}9177 \qquad n_D^{16} = 1{,}4506$$

R.M. trouvée, 36,97 Calculé pour $C^8H^{14}O$, 37,01

Contrairement à l'*o*-éthylcyclohexanone, cette cétone ne donne pas de combinaison bisulfitique.

Analyse. — Subst., 0gr,1076 ; CO^2, 0,2998 ; H^2O, 0,1100. — Trouvé : C 0/0, 75,90 ; H 0/0, 11,44. — Calculé pour $C^8H^{14}O$: C 0/0, 76,12 ; H 0/0, 11,19.

Analyse de la semicarbazone. — Subst., 0gr,1082 ; CO^2, 0gr,2348 ; H^2O, 0,0938. — Trouvé : C 0/0, 59,19 ; H 0/0, 9,69. — Calculé pour $C^9H^{17}ON^3$: C 0/0, 58,96 ; H 0/0, 9,36.

Comme autres dérivés de cette cétone nous avons préparé l'oxime qui bout à 106-107° sous 10 mm. et la semicarbazide qui fond à 139-140°.

Ethylcyclopentylcarbinol. — La cétone s'hydrogène sans difficulté par le noir de platine en milieu acétique.

L'alcool ainsi obtenu, purifié en passant par le dinitrobenzoate bout à 70° sous 10 mm. :

$$d_4 = 0.9257 \qquad n_D = 1.4662$$

R.M. trouvée, 38,35 Calculé pour $C^8H^{16}O$, 38,35

Analyse. — Subst., 0gr,1120 ; CO^2, 0,3069 ; H^2O, 0,1289. — Trouvé : C 0/0, 74,73 ; H 0/0, 12,82. — Calculé pour $C^8H^{16}O$: C 0/0, 74,92 ; H 0/0, 12,59.

Le dinitro-3.5-benzoate de cet alcool, après cristallisation dans l'éther de pétrole puis dans l'alcool fond à 88-89°.

La phényluréthane fond à 56-57°.

Le phtalate acide après cristallisation dans l'éther de pétrole puis dans un mélange benzène, éther de pétrole fond à 91-92°.

Poids moléculaire. — Subst., 0gr,2022; soude n/20, 14cc,7. — R. M. trouvé : 275. — Calculé pour $C^{16}H^{18}O^{4}$: 276.

Nous avons vérifié que cet alcool est bien l'éthylcyclopentylcarbinol par une *synthèse directe* : action de l'aldéhyde propylique sur le magnésium du bromure de cyclopentyle.

L'identité des deux alcools a été constatée par l'épreuve des points de fusion des mélanges des deux dinitrobenzoates et des deux phényluréthanes.

L'action de la chlorocyclohexanone sur le magnésien du bromure d'éthyle donne donc lieu à deux réactions : l'une qui se fait normalement et conduit à l'éthylcyclohexanone, l'autre qui se fait avec rupture du cycle en C^6 et formation d'éthylcyclopentylcétone.

Cette rupture du cycle se fait même si l'on refroidit le magnésien dans la glace pendant l'introduction de la chlorocyclohexanone et si on le décompose sans l'avoir chauffé : La cétone obtenue dans ces conditions conduit aux deux semicarbazones. Le magnésien de l'iodure d'éthyle donne lieu aux mêmes réactions.

Cette rupture du cycle a été constatée par Mlle Perlin (11) dans l'action de la chlorocyclohexanone sur le magnésien de l'iodure de méthyle et par M. Guédon (11) sur le magnésien du bromure de butyle normal.

D'autre part l'identité de l'éthylcyclopentylcétone avec la cétone obtenue par M. Anziani (*loc. cit.*), en oxydant l'alcool formé par action du chlorocyclohexanol sur le magnésien du bromure d'éthyle, montre que dans cette dernière réaction il y a une rupture du cycle en C^6 analogue à celle qui se produit dans l'action du chlorocyclohexanol sur le magnésien du chlorure de cyclohexyle (12) et sur celui de l'iodure de méthyle (13).

B. — Ortho-éthylcyclohexanol cis et dérivés.

Nous avons préparé cet alcool par hydrogénation au noir de platine de l'*o*-éthylcyclohexanone en milieu acétochlorhydrique. La quantité théorique d'hydrogène est fixée sans difficulté.

L'*o*-éthylcyclohexanol *cis*, purifié en passant par la dinitrobenzoate, se présente sous forme de liquide incolore.

$$Eb^{12} = 74° \qquad d_4^{21} = 0,9274 \qquad n_D^{21} = 1,4655$$

R.M. trouvée, 38,23 Calculé, 38,35

Analyse. — Subst., 0gr,1035; CO^2, 0,2840; H^2O, 0,1155. — Trouvé : C 0/0, 74,84; H 0/0, 12,48. — Calculé pour $C^8H^{16}O$: C 0/0, 74,92; H 0/0, 12,59.

Dinitro-3.5-benzoate cis. — On l'obtient par action de l'alcool sur le chlorure de dinitrobenzoyle dissous dans le benzène et la

(11) Travaux inédits.
(12) Vavon et Mitchovitch, *C. R.* 1928, t. **186**, p. 702.
(13) Godchot et Bedos, *Bull.*, 1928, t. **43**, p. 521.

pyridine (15 gr. d'alcool, 27 gr. de chlorure, 270 cc. de benzène, 9 cc. de pyridine sèche).

Cristallisé d'abord dans l'éther de pétrole puis dans l'alcool, ce dinitrobenzoate fond à 99°.

Analyse. — Subst., 0gr,1040; CO^2, 0,2132; H^2O, 0,0534. — Trouvé : C 0/0, 55,91; H 0/0, 5,75. — Calculé pour $C^{15}H^{18}O^6N^2$: C 0/0, 55,87; H 0/0, 5,63.

Phéneluréthane cis. — Nous l'avons préparée en faisant agir des quantités équimoléculaires d'alcool *cis* et d'isocyanate de phényle à froid.

Après cristallisation dans l'éther de pétrole, cette phénylnréthane fond à 101°,5.

Analyse. — Subst., 0gr,1060; CO^2, 0,2822; H^2O, 0,0829. — Trouvé : C 0/0, 72,81; H 0/0, 8,75. — Calculé pour $C^{15}H^{21}O^2N$: C 0/0, 72,82; H 0/0, 8,57.

Phtalate acide cis. — Nous l'avons préparé par action de l'anhydride phtalique sur l'alcool en présence de toluène anhydre soumis à l'ébullition pendant 15 heures.

Le phtalate cristallisé dans l'éther de pétrole, puis dans le mélange benzène-ligroïne fond à 102-103°.

Ce point de fusion ne change pas par de nouvelles cristallisations dans l'alcool aqueux ou dans l'acide acétique aqueux.

Poids moléculaire. — Subst., 0gr,2138; soude $n/20$, 15cc,5. — P. M. : 276. — Calculé pour $C^{16}H^{20}O^4$: 276.

C. — Ortho-éthylcyclohexanol trans et dérivés.

Nous avons préparé l'alcool *trans* par deux procédés :

1° Par hydrogénation de l'*o*-éthylcyclohexanone avec le sodium et l'alcool; 2° par transposition du dérivé sodé de l'alcool *cis* sous l'action de la chaleur :

1° L'hydrogénation de l'*o*-éthylcyclohexanone par le sodium et l'alcool à l'ébullition (1 partie de cétone, 1 partie de sodium et 10 parties d'alcool) donne avec un rendement 85 0/0 un produit bouillant à 92-93° sous 8 mm.;

2° Transposition du dérivé sodé de l'alcool *cis*. On chauffe l'alcool *cis* avec le sodium en atmosphère d'hydrogène à 170-180° pendant 15 heures.

Le produit ainsi obtenu passe à 71-72° sous 8 mm.

L'*o*-éthylcyclohexanol *trans*, purifié par l'intermédiaire du dinitrobenzoate, est un liquide incolore ayant les constantes physiques suivantes :

$$Eb^{12} = 79° \qquad d_4^{21} = 0{,}9193 \qquad n_D^{21} = 1{,}4640$$

R.M. trouvée, 38,46 Calculé pour $C^8H^{16}O$, 38,35

Analyse. — Subst., 0gr,1019; CO^2, 0,2793; H^2O, 0,1180. — Trouvé : C 0/0, 74,75; H 0/0, 12,91. — Calculé pour $C^8H^{16}O$: C 0/0, 74,92; H 0/0, 12,58.

Dinitrobenzoate trans. — Préparé comme son isomère *cis*, ce

dinitrobenzoate, après cristallisation dans l'éther de pétrole puis dans l'alcool, fond à 105°.

Un mélange à parties égales de dinitrobenzoates *trans* et *cis* fond à 81-83°.

Analyse. — Subst., 0gr,1016; CO^2, 0,2085 ; H^2O, 0,0530. — Trouvé : C 0/0, 55,97; H 0/0. 5,84. — Calculé pour $C^{15}H^{18}O^6N^2$: C 0/0, 55,87; H 0/0, 5,63.

Phényluréthane trans. — Nous l'avons préparée et purifiée comme son isomère *cis*. Elle fond à 82-83°.

Phtalate acide trans. — Préparé comme son isomère *cis*, ce phtalate est cristallisé dans l'éther de pétrole, puis dans le mélange ligroïne-benzène, dans l'acide acétique aqueux et dans l'alcool aqueux. Il fond à 97°.

Poids moléculaire. — Subst., 0gr,2000; soude *n*/20, 14cc,5. — P. M. trouvé : 277. — Calculé pour $C^{16}H^{20}O^4$: 276.

Le phtalate *trans* est moins soluble que le phtalate *cis*. Voici quelques solubilités :

	Cis	Trans
100 gr. d'alcool dissolvent à 12°	186	85
100 gr. d'éther anhydre dissolvent à 12°	114	42
100 gr. de benzine anhydre dissolvent à 17°	60	22

Le tableau ci-dessous résume les constantes physiques des deux alcools et les points de fusion de leurs éthers :

Constantes physiques.

	o-Ethylcyclohexanol	
	Cis	Trans
Point d'ébullition sous 12 mm	74°	79°
Densité	0,9271	0,9193
Indice de réfraction	1,4655	1,5640
Réfract. moléculaire — Trouvée	38,23	38,46
Réfract. moléculaire — Calculée	38,35	

Ethers.

Dinitro-3.5-benzoate	99°	105°
Phényluréthane	101°,5	82°-83°
Phtalate acide	102°-103°	97°

D. — Vitesses de réaction comparées dans les 2 séries.

1° *Vitesses d'éthérification des o-éthylcyclohexanol cis et trans.*

Nous avons comparé les vitesses d'éthérification de ces deux alcools en employant l'acide acétique seul (2 molécules pour une d'alcool) et l'acide acétique contenant 2 0/0 de son poids d'acide sulfurique.

Les expériences conduites comme pour les isopropylcyclohexanols (14) ont donné les résultats suivants :

Ethérification à 100° sans catalyseur.

Temps en heures	Alcool cis			Alcool trans		
	Poids du mélange	Volume de soude n/10	0/0 éthérifié	Poids du mélange	Volume de soude n/10	0/0 éthérifié
0	0,5152	40,4	»	0,3432	26.8	-
4	0,2340	17,7	7	0,3748	28,1	8
8	0,2668	19,5	14	0,2910	21	15
24	0,2804	18,6	31	0,3102	20	35
32	0,3344	21,2	38	0,2790	17,2	42
48	0,2110	12,4	50	0,1626	9.1	52
72	0,3088	16,9	60	0,4088	22,2	61

Ethérification à 39° avec catalyseur.

Temps en heures	Alcool cis			Alcool trans		
	Poids du mélange	Volume de soude n/10	0/0 éthérifié	Poids du mélange	Volume de soude n/10	0/0 éthérifié
0	0,3502	27,8	»	0,1302	10,6	»
3	0,2966	21,8	15	0,2680	19,2	25
6	0,4307	30,3	23	0,2159	16,3	38
9	0,3592	24,3	30	0,3420	21,3	48
22	0,3232	19,1	52	0,3892	21,4	67
32	0,2508	14	61	0,4422	23,3	72
46	0,1333	7,2	66	0,3172	16,3	76

Des mesures faites à 0° ont donné de semblables résultats. On voit que l'éthérification sans catalyseur se fait avec une vitesse peu différente pour les deux alcools, tandis qu'*en présence d'acide sulfurique le cis s'éthérifie environ 2 fois plus lentement que le trans.*

2° Vitesse de saponification des phtalates acides cis et trans.

Les comparaisons ont été faites suivant le mode opératoire décrit à propos des isopropylcyclohexanols (*loc. cit.*).

(14) Vavon et Callier, *Bull.*, 1927, t. 41, p. 685.

a) *Essai dans l'eau à 39° n/10.*

Phtalate cis.

Temps en heures	cc. de H^2SO^4 n/10	0/0 saponifié	K	
0	10	»	»	Moyenne K = 0,104
10	9	10	[0,111]	
24	8	20	0,104	
48	6,7	33	0,103	
72	5,7	43	0,104	
96	5	50	0,104	

Phtalate trans.

Temps en heures	cc de H^2SO^4 n/10	0/0 saponifié	K	
0	9,65	»	»	Moyenne K = 0,38
10	7,05	27	0,38	
24	5,2	46	0,37	
34	4,3	56	0,38	
48	3,45	64	0,39	
72	2,65	73	0,38	

$$\text{Rapport } \frac{K_{trans}}{K_{cis}} = 3,7$$

Des mesures faites dans l'eau à 69° ont donné pour K des valeurs constantes (K = 1,08 dans le cas du phtalate *cis*, mais des valeurs décroissantes régulièrement du début à la fin de l'expérience de 5,1 à 4 dans le cas du phtalate *trans*. Ce fait a déjà été constaté sur différents phtalates (15).

c) *Essai dans l'alcool à* 75 0/0 *à* 39° *n*/10.

Phtalate cis.

Temps en heures	cc. de H^2SO^4 n/10	0/0 saponifié	K	
0	9,8	»	»	Moyenne K = 0,094
24	8,0	1	0,096	
48	6,8	31	0,094	
72	5,9	40	0,094	
96	5,2	47	0,094	
120	4,6	53	0,095	

(15) VAVON et CALLIER, *Bull.*, 1927, t. **41**, p. 683, etc.

Phtalate trans.

Temps en heures	cc. de H^2SO^4 à 10	0/0 saponifié	K	
0	10.1	»	»	
6	8.35	17	0.35	Moyenne K = 0.33
9	7.7	24	0.34	
24	5.55	45	0.34	
33	5.05	50	0.30	
48	3.9	61	0,33	
72	3,2	68	0.30	

Rapport $\frac{K_{trans}}{K_{cis}} = 3.5$

Des mesures faites dans l'alcool à 75 0/0 à 69° ont donné comme constantes $K_{cis} = 1,8$; $K_{trans} = 4,0$; rapport $\frac{K_{trans}}{K_{cis}} = 2,2$.

Dans tous les cas, le phtalate cis se saponifie donc plus lentement que le phtalate trans.

En résumé :

1° L'*o*-éthylcyclohexanone a été obtenue par trois procédés différents :

a) A partir de l'*o*-éthylphénol ;

b) Par condensation de la cyclohexanone avec l'aldéhyde éthylique en présence de soude, déshydratation du cétol et hydrogénation de la cétone éthylénique au noir de platine ;

c) Par action de l'*o*-chlorocyclohexanone sur le magnésien du bromure d'éthyle.

Les o-éthylcyclohexanones obtenues par les 3 procédés sont identiques : mêmes constantes physiques pour elles et leurs dérivés ;

2° L'hydrogénation au noir de platine de l'o-éthylcyclohexanone en solution acéto-chlorhydrique donne un mélange d'*o*-éthylcyclohexanols très riche en alcool *cis* ;

3° L'hydrogénation de la même cétone par le sodium et l'alcool donne un mélange riche en alcool *trans* ;

4° Le dérivé sodé de l'alcool *cis* chauffé à 170-180° s'isomérise en dérivé *trans* ;

5° Les vitesses d'éthérification des deux alcools, par l'acide acétique seul, sont peu différentes, mais en présence d'acide sulfurique comme catalyseur l'alcool *cis* s'éthérifie environ deux fois plus lentement que l'alcool *trans* ;

6° Le phtalate acide *cis* se saponifie plus lentement que son isomère *trans* (le rapport $\frac{K_{trans}}{K_{cis}}$ est de 3,8 dans l'eau à 39°, de 3.5 dans l'alcool à 75 0/0 à 30°, de 2,2 dans l'alcool à 75 0/0 à 69°).

(Laboratoire de Chimie organique
de la Faculté des Sciences de Nancy.)

Rapport de la Commission de réforme de la Nomenclature de Chimie Organique.

La Commission de réforme de la Nomenclature de Chimie Organique ayant émis, dans ses séances des **18-24** juillet 1928, à La Haye, le vœu que le rapport de son Comité de Travail soit publié dans tous les périodiques chimiques, M. Holleman, président de ce Comité présente ce Rapport, ci-dessous, en y ajoutant les amendements faits par la Commission.

Les personnes ayant des remarques à faire sont priées de les adresser, soit à M. le Prof. Holleman, Parkweg, 7, à Bloemendaal (Pays-Bas), soit à M. Marquis, Institut de Chimie, 1, rue Pierre-Curie Paris (5e).

Introduction

Dans la nomenclature de la Chimie organique a régné, jusqu'ici, un certain état d'anarchie. Chacun de ceux qui découvrirent de nouvelles substances leur donna des noms arbitraires, s'appuyant, il est vrai, autant que possible, sur l'usage. Si, parmi ces noms, il y en eut de logiques et de commodes, d'autres furent moins heureux ou, ce qui est plus grave, se trouvèrent en contradiction les uns avec les autres. Devant cet état de choses, qui menaçait d'exercer une influence fâcheuse sur le développement de la Chimie, la nomenclature des composés organiques s'imposaient.

C'est pour cette raison qu'en 1892 déjà, se réunirent à Genève trente-quatre des chimistes les plus autorisés de neuf pays d'Europe, sous la présidence de M. Friedel. Le résultat de leurs efforts est connu depuis sous le nom de « Nomenclature de Genève ».

Ses principes généraux sont :

1. Les nombres grecs ou latins sont employés pour indiquer le nombres d'atomes de carbone dans la chaîne et servent comme base des noms.

2. Chaque classe de composés organiques est désignée par l'addition d'un suffixe, d'un préfixe, ou de tous les deux, à ces nombres.

La réunion de Genève a formulé ses propositions dans 62 règles et avait l'intention de compléter son travail, ce qui cependant n'eut jamais lieu.

Bien que ces règles n'aient pas généralement été adoptées, leur influence a été très grande, spécialement pour les noms de composés nouveaux. Les noms des corps, dans la quatrième édition du *Beilstein* (entre autres), sont donnés en accord avec elles, ce qui démontre qu'elles sont applicables dans des cas compliqués. On peut même constater une tendance à les appliquer de plus en plus. Les noms méthanol, méthanal, éthanol, par exemple, sont beaucoup plus usités actuellement qu'il y a quelques années.

Cependant, une revision de ces règles devenait de plus en plus urgente, parce que plusieurs sont maintenant surannées et que

d'autres ne sont jamais appliquées: d'autre part, le système était incomplet dès son origine et l'est *a fortiori* maintenant.

Aussi la section de Chimie organique de l'*Union internationale de la Chimie pure et appliquée* a-t-elle voté la création d'un Comité de Travail pour la Réforme de la Nomenclature de Chimie organique et, sur la proposition de Sir William POPE, a décidé que ce Comité se composerait de membres de la rédaction des principaux journaux chimiques. Ainsi furent nommés comme membres :

1. Pour le *Journal of the Chemical Society of London* : M. GREENAWAY, assisté de M. GIBSON.

2. Pour le *Journal of the American Chemical Society* : M. PATTERSON.

3. Pour le *Bulletin de la Société Chimique de France* : M. MARQUIS.

4. Pour la *Gazetta Chimica Italiana* : M. PATERNO.

5. Pour *Helvetica Chimica Acta* : M. PICTET.

6. Pour le *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* : M. HOLLEMAN.

MM. GREENAWAY et GIBSON se retirèrent et furent remplacés par M. BARGER.

M. PATERNO fut bientôt remplacé par M. PERATONER; mais une maladie empêcha celui-ci de prendre part aux séances. Après sa mort, la *Société Chimique Italienne*, nomma M. Mario BETTI, mais cette nomination n'eut lieu qu'après la fin des séances, de sorte que l'Italie n'était pas représentée dans le Comité de Travail. M. HOLLEMAN fut nommée Président; M. MARQUIS, Secrétaire.

Règles.

Index. — I. Généralités. — II. Hydrocarbures : 1. Hydrocarbures saturés; 2. Hydrocarbures non saturés; 3. Hydrocarbures cycliques. — III. Composés hétérocycliques fondamentaux. — IV. Fonctions simples. – V. Fonctions complexes. — VI. Radicaux. — VI. Numérotage.

I. GÉNÉRALITÉS.

1. On apportera le moins de changements possible à la terminologie universellement adoptée.

2. On décide de ne s'occuper, pour le moment, que de la nomenclature des composés de constitution connue, et de remettre à plus tard la question des corps de constitution imparfaitement connue.

3. La forme précise des mots, des terminaisons, etc., qui seront prescrits dans les règles, devra être adaptée au génie de chaque langue par les sous-comités.

II. HYDROCARBURES.

4. La désinence *ane* est adoptée pour les hydrocarbures saturés. Les hydrocarbures à chaîne ouverte porteront le nom générique d'*alcanes*.

5. Les noms actuels des quatre premiers hydrocarbures normaux saturés (méthane, éthane, propane, butane) sont conservés. On

emploiera les noms tirés des nombres grecs ou latins pour ceux qui ont plus de quatre atomes de carbone.

6. Les hydrocarbures à chaîne arborescente sont regardés comme dérivés des hydrocarbures normaux; on rapportera leur nom à la chaîne normale la plus longue qu'on puisse établir dans la formule, en y ajoutant la désignation des chaînes latérales. En cas d'ambiguïté, ou si cela donne un nom plus simple, on prendra comme chaîne fondamentale celle qui comportera le maximum de substitutions dans cette chaîne.

7. Dans le cas de deux chaînes latérales attachées au même atome de carbone, l'ordre dans lequel ces chaînes seront énoncées correspondra à leur ordre de complication. La chaîne qui a le plus grand nombre d'atomes secondaires et tertiaires sera considérée comme la plus compliquée. L'ordre alphabétique pourra aussi être suivi dans ce cas.

8. Dans les hydrocarbures non saturés à chaîne ouverte possédant une seule double liaison, on remplacera la terminaison *ane* de l'hydrocarbure saturé correspondant par la terminaison *ène*; s'il y a deux doubles liaisons, on terminera en *diène*, etc. Ces hydrocarbures porteront le nom générique d'*alcènes*.

9. Les noms des hydrocarbures à triple liaison se termineront en *yne*, *diyne*, etc. Il porteront le nom générique d'*alcynes*.

10. S'il y a simultanément des doubles et des triples liaisons dans la chaîne fondamentale, on emploiera les désinences *ényne*, *diényne*, etc. Le nom générique de ces hydrocarbures sera *alcénynes*.

11. Les hydrocarbures monocycliques saturés prendront les noms des hydrocarbures saturés correspondants à chaîne ouverte, précédés du préfixe *cyclo*. Ils porteront le nom générique de *cyclanes*.

Les hydrocarbures polycycliques saturés seront dénommés en changeant en *ane* la désinence de l'hydrocarbure fondamental non saturé correspondant. Exemple : Naphtalane, etc.

12. Quand ils sont non saturés, on appliquera les règles 8-10. Toutefois, dans le cas de composés aromatiques polycycliques partiellement saturés, on emploiera le préfixe *hydro*, précédé de *di-*, *tétra-*, etc Exemple : dihydroanthracène.

13. Les hydrocarbures aromatiques seront indiqués par la désinence *ène* et conserveront d'ailleurs leurs noms habituels. Toutefois. on aura latitude d'employer le nom *phène* au lieu de *benzène*.

III. Composés hétérocycliques fondamentaux.

14. Les désinences des noms usuels, désinences qui ne correspondent pas à la fonction des corps, subiront les modifications suivantes, pour autant qu'elles sont en accord avec le génie de chaque langue :

a) La désinence *ol* sera changée en *ole*.

b) La désinence *ane* sera changée en *an*.

15. Lorsque les hétérocycliques azotés donnent par hydrogénation

progressive, des composés basiques, cette dérivation sera marquée par les désinences successives, *ine*, *idine*.

Exemples : pyrrole, pyrroline, pyrrolidine : oxazole, oxazoline.

16. La terminaison en *a* est adoptée pour les hétéro-atomes qui se trouvent dans le cycle. On indiquera donc l'oxygène par *oxa*, le soufre par *thia*, l'azote par *aza*, etc.

Exemples : thiadiazole, oxadiazole, thiazine, oxazine.

Tout en conservant les noms des composés hétérocycliques universellement adoptés, le nom des autres composés hétérocycliques est dérivé de celui du composé homocyclique correspondant en y ajoutant le nom des hétéro-atomes, terminés en *a*.

Exemples : $(CH^2)^6$ cyclohexane ; $O\left\langle\begin{matrix}CH^2.CH^2\\CH^2.CH^2\end{matrix}\right\rangle O$ dioxacyclohexane-1,4 ; $S\left\langle\begin{matrix}CH{=}CH\\CH{=}CH\end{matrix}\right\rangle O$ oxathiacyclohexadiène ; $OS\left\langle\begin{matrix}CH{=}CH\\S{-}CH\end{matrix}\right\rangle CH$ thiathionacyclohexadiène.

Remarque. — A la place de la seconde partie de cette règle, la Commission a proposé le texte suivant :

Tout en conservant les noms des composés hétérocycliques universellement adoptés, les noms des autres composés hétérocycliques sont formés de la façon suivante : un préfixe *latin* indiquera le nombre de chaînons du cycle. Ce préfixe sera précédé de l'indication des hétéro-atomes, et suivi d'un suffixe *ane*, ène ou *yne*, suivant l'état de saturation de la chaîne. Exemple : $\begin{matrix}CH{-}NH\\ \| \\ CH{-}N\end{matrix}\!\!>CH$ diaz-1.3-quintadiène-2.5.

IV. Fonctions simples.

17. Les corps à fonction simple sont définis comme ceux contenant une fonction d'une seule espèce, pouvant être répétée plusieurs fois dans la mêmé molécule.

18. Quand il n'y a qu'un groupement fonctionnel, la chaîne fondamentale sera déterminée de façon à contenir ce groupement. Quand il y a plusieurs groupements fonctionnels, la chaîne fondamentale sera déterminée de façon à contenir le nombre maximum de ces groupements.

19. Les dérivés halogénés seront désignés par le nom de l'hydrocarbure dont ils dérivent précédé d'un préfixe indiquant la nature et le nombre des halogènes.

20. On donnera aux alcools et aux phénols le nom de l'hydrocarbure dont ils dérivent, suivi d'un suffixe *ol*.

21. Quand on a affaire à des alcools ou à des phénols polyatomiques, on intercalera entre les noms de l'hydrocarbure fondamental et le suffixe *ol* une des particules *di*, *tri*, *tétra*, etc.

22. Le nom mercaptan est abandonné en tant que suffixe : cette fonction sera désignée par le suffixe *thiol*.

23. Les éthers-oxydes sont considérés comme des hydrocarbures dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes alcoxy. Toutefois, pour les éthers-oxydes symétriques, la nomenclature actuelle pourra être conservée.

24. L'oxygène lié dans une chaîne d'atomes de carbone à deux de ces atomes sera indiqué par le préfixe *époxy* dans tous les cas où il sera inutile de dénommer la substance comme un composé cyclique.

Exemple : oxyde d'éthylène = époxyéthane; épichlorhydrine = époxy-1.2-chloro-3-propane; oxyde de butylène = époxy-1.4-butane.

25. Les sulfures, disulfures, sulfoxydes et sulfones seront dénommés comme les éthers-oxydes, *oxy* étant remplacé respectivement par *thio*, *dithio*, *sulfinyl* et *sulfonyl*.

Exemple CH^3-SO^2-C^2H^5 méthylsulfonyléthane; CH^3-S-CH^3 méthylthiométhane; CH^3-CH^2-CH^2-SO-CH^2-CH^2-CH^2-CH^3 (1-propylsulfinyl)-1-butane.

26. Les aldéhydes sont caractérisées par le suffixe *al* ajouté au nom de l'hydrocarbure dont elles dérivent; les aldéhydes sulfurées, par le suffixe *thial*. Les acétals seront dénommés comme dialcoxyalcanes.

27. Les cétones recevront la désinence *one*. Les dicétones, tricétones, thiocétones seront désignées par les suffixes *dione*, *trione*, *thione*.

28. Le nom de cétène est conservé.

29. Dans les acides, le groupe carboxyle est considéré comme un groupe substituant. Le nom des acides dérivera de celui des hydrocarbures, suivi, selon les langues du suffixe *carbonique* ou *carboxylique*.. Les polyacides seront désignés par les terminaisons *di-* ou *tricarbonique* ou *carboxylique*.

Remarque. — La Commission a rejeté cette règle avec une petite majorité. Elle propose de conserver, pour la nomenclature des acides, la règle de Genève. Alors les règles 18, 30, 32 et 38 doivent subir une modification correspondante.

30. Les acides dans lesquels un atome de soufre remplace un atome d'oxygène seront nommés acides *carbothioiques*. On emploiera le suffixe *carbolithioïque* s'il est certain que l'oxygène du groupe OH est remplacé par S; le suffixe *carbothionique* si c'est l'oxygène du groupe CO; le suffixe *carbodithioïque* sera employé si les deux oxygènes sont remplacés.

31. On conserve les conventions actuelles pour les sels et les éthers-sels.

32. Les anhydrides d'acides conserveront leur mode actuel de désignation d'après les noms des acides correspondants. Les halogénures, les amides, les amidoximes, les amidines, les imides et les nitriles seront dénommés comme les acides en ajoutant respectivement au nom de l'hydrocarbure correspondant les combinaisons *carbonyle* (*chlorure*, *bromure* de... etc.), *carbonamide*, *carbonamidiue*, *carbonamidoxime*, *carbonimide*, *carbonitrile*.

33. La désinence *ine* est exclusivement réservée aux bases azotées. La nomenclature actuelle des monoamines est conservée.

Pour les polyamines, on énoncera le nom de l'hydrocarbure suivi des suffixes *di-*, *triamine.*

Pour les composés aliphatiques à azote pentavalent la désinence *ine* sera changée en *onium*. Pour les substances cycliques ayant l'azote pentavalent dans la chaîne fermée, *ine* sera changé en *inium*; pour celles avec la désinence *ole*, celle-ci sera changée en *olium.*

Exemples : pyridine, pyridinium; imidazole, imidazolium.

34. La nomenclature eu usage pour les phosphines, arsines, stibines, bismuthines, est conservée. On désignera cependant par les suffixes *arsonique*, *phosphonique*, *stibonique* les composés qui dérivent des acides arsinique, phosphorique et antimonique par remplacement d'un OH de ces acides par un radical monovalent.

Exemple : Acide alcanephosphonique $C^nH^{2n}+{}^1PO(OH)^2$.

Les acides du type $R.M(OH)^2$ ($R =$ alcane, $M = P$, As, Sb) seront nommés alcane-phosphiniques, -arséniques, -stibiniques. Les acides secondaires, comme $(C^2H^5)^2PO(OH)$ seront nommés dialcoylphosphoniques.

35. Les composés dérivant de l'hydroxylamine par remplacement de l'hydrogène de l'hydroxyle seront considérés comme des dérivés alcoxylés; ceux dans lesquels un atome d'hydrogène du groupe NH^2 est remplacé, comme des alcoylhydroxylamines. Les oximes seront nommées en ajoutant le suffixe *oxime* au nom de l'aldéhyde, de la cétone ou de la quinone correspondante. Ex. : $C^2H^5ONH^2$ éthoxyamines; C^2H^5NHOH éthylhydroxylamine.

36. Le terme générique *urée* est conservée : on l'emploiera comme suffixe dans les dérivés alcoyliques de l'urée; exemple : butylurée (latitude de dire uréidobutane). Dans les cas où l'urée a remplacé le groupe NH^2 des carbonamides, on emploiera le mot *uréide* : $C^3H^7.CO.NHCONH^2 =$ butyryluréide ou propanecarbonuréide.

37. Le nom générique *guanidine* est conservé.

38. Le nom carbylamine est conservé.

39. Les éthers isocyaniques, isothiocyaniques (RNCO, RNCS) seront nommés isocyanates, isothiocyanates.

40. Le nom de cyanate est réservé aux éthers véritables qui, par saponification, fournissent l'acide cyanique ou ses produits d'hydratation. On remplacera le nom de sulfocyanates par celui de thiocyanates.

41. Dérivés nitrés : rien à changer à la nomenclature actuelle.

42. Dérivés azoïques : les dénominations *azo*, *azoxy* sont conservées.

43. *a*). Les composés de diazonium $R.N^2X$ sont nommés par addition du suffixe *diazonium* au nom de la substance mère (chlorure de benzènediazonium).

b) Les composés possédant la même formule brute avec N trivalent seront dénommés en remplaçant diazonium par diazo (benzène-diazo-hydroxyde).

c) Les substances du type $R.N^2.OMe$ seront dénommées *diazoates*.

d) Les composés dans lesquels les deux atomes d'azote sont liés

à un seul atome de carbone seront désignés par le préfixe *diazo* (diazométhane, acide diazoacétique).

e) La dénomination diazoamino est conservée; toutefois, on peut aussi considérer ces corps comme dérivés du triazène.

f) Les dérivés des substances $H^2N.NH.NH.NH^2$; $NH:N.NH.NH^2$; $NH:N.NH.N:NH$ seront nommés *tétrazanes*, *tétrazènes*, *pentazdiènes*, etc.

44. Les hydrazines sont désignées par le nom des radicaux alcooliques dont elles dérivent, suivi du suffixe *hydrazine*. Dans le cas où le groupe amino des carbonamides est remplacé par le groupe hydrazino, on emploiera le suffixe *hydrazide*.

Les dérivés hydrazoïques sont considérés comme dérivés de l'hydrazine.

Exemple : $CH^3-NH-NH^2$ méthylhydràzine; $CH^3-NH-NH-C^3H^7$ éthyl-1-propyl-2-hydrazine; $C^3H^7-CO-NH-NH^2$ butyrylhydrazide ou propanecarbohydrazide.

45. Les hydrazones et les semicarbazones sont dénommées comme les oximes. La dénomination des osazones est conservée.

46. Le nom de quinone est conservé.

47. Les acides sulfoniques et sulfiniques seront désignés en ajouant au nom de l'hydrocarbure les suffixes *snlfonique* et *sulfinique*.

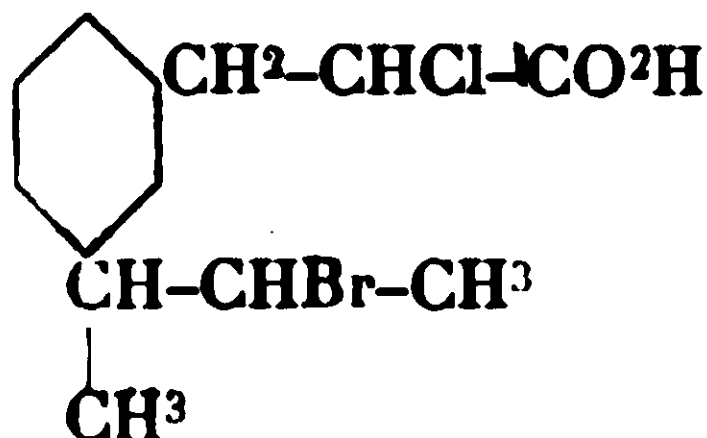
Les acides analogues du sélénium et du tellure porteront les noms ac. alcane-sélénoniques et séléniniques; alcane telluroniques et telluriniqucs.

48. Les composés organométalliques seront désignés par les noms des groupements alcoylés et halogénés liés au métal qu'ils contiennient, suivi du nom du métal. Exemples : diméthylzinc, tétraéthylplomb, méthylchloromagnésium.

49. Les dérivés cycliques ayant seulement une chaîne latérale substituée seront considérés comme des composés aliphatiques dont la chaîne principale sera la chaîne latérale substituée.

Les composés cycliques à deux ou plusieurs chaînes latérales substituées seront dénommés de la façon suivante : on écrira le nom du noyau puis, entre parenthèses, successivement les différentes chaînes latérales avec leurs substitutions indiquées par un chiffre : chaque parenthèse portera, en indice, un chiffre indiquant la place de la chaîne latérale sur le noyau.

Exemple : Ac. benzène $(1\text{-méthyl-2-bromopropane})_1$-$(2\text{-chloroéthanecarbonique-2})_3$.



50. Les cétones aromatiques et mixtes peuvent être considérées comme des dérivés de la méthanone-CO-, éthanone-CH^2.CO-, éthanedione-CO.CO-, etc. Aussi, on appliquera la règle 27 dans les cas où cela est possible : $C^6H^5.CO.CH^2.CH^2.CO.C^6H^5$ = dibenzoylméthane ou diphényl-1.3-propanedione.

51. Si cela semble nécessaire pour éviter des ambiguïtés, on mettra les noms de radicaux complexes entre parenthèses.

Exemples : (diméthylphényl)amine = $(CH^3)^2C^6H^3.NH^2$; phényldiméthylamine = $C^6H^5N(CH^3)^2$.

V. Fonctions complexes.

52. Pour les composés à fonction complexe, c'est-à-dire pour les composés qui possèdent des fonctions diverses, on n'exprimera par la terminaison du nom qu'une seule espèce de fonction (fonction principale). Les autres fonctions seront désignées par des préfixes appropriés.

53. Pour la désignation des fonctions, les préfixes et suffixes suivants seront employés ;

Fonction	Préfixe	Suffixe
Azote pentavalent		Onium
Acide	Carboxy	Carbonique (Carboxylique). Carbonyle, carbonamide, etc.
Dérivé sulfoné	Sulfo	Sulfonique
— sulfiné	Sulfino	Sulfinique
Aldéhyde	Aldéhydo (ou aldo)	Al
Carbonitrile	Cyano	Carbonitrile
Cétone	Céto (ou oxo)	One
Alcool	Hydroxy	Ol
Mercaptan	Thiol	Thiol
Amine	Amino	Amine
Hydrazine	Hydrazino	Hydrazine
Urée	Uréido	Urée
Halogénures	Halogène	—
Ether-oxyde	Alcoxy	—
Oxyde d'éthylène, etc.	Epoxy	—
Sulfures	Alcoylthio	—
Sulfoxydes	Sulfinyl	—
Sulfones	Sulfonyl	—
Dérivé nitré	Nitro	—
Dérivé nitrosé	Nitroso	—
Dérivé azoïque	Azo	—
Dérivé azoxyque	Azoxy	—
Liaison double	—	Ene
— triple	—	Yne

54. Les noms des dérivés des corps hétérocycliques fondamentaux seront formés selon les règles précédentes.

VI. Radicaux.

55. Les radicaux univalents dérivant des hydrocarbures aliphatiques saturés par enlèvement d'un atome d'hydrogène seront dénommés en remplaçant la terminaison *ane* de l'hydrocarbure par a terminoison *yle*.

56. Les noms des radicaux univalents dérivant des hydrocarbures aliphatiques non saturés porteront la terminaison *ényle*, *ynyle*, *diényle*, etc., les positions des doubles ou triples liaisons étant indiquées par des chiffres ou lettres là où ce sera nécessaire.

57. Les radicaux bivalents ou trivalents dérivant des hydrocar-

bures saturés par enlèvement de 2 ou trois atomes d'hydrogène d'un même atome de carbone seront dénommés en remplaçant la terminaison *ane* de l'hydrocarbure par des terminaisons *ylidène* ou *ylidyne*. Pour ces radicaux dérivant des hydrocarbures non saturés, ces terminaisons seront ajoutées au nom de l'hydrocarbure. Les noms isopropylidène et méthène sont conservés.

58. Si cela est utile pour les tables de matières, les noms des radicaux bivalents dérivant des hydrocarbures aliphatiques par enlèvement d'un atome d'hydrogène à chacun des deux atomes de carbone terminaux de la chaîne, porteront la terminaison *ylène*.

Exemples : butylène = $-CH^2.CH^2.CH^2.CH^2-$, Buten-2-ylène = $-CH^2.CH:CH.CH^2-$.

59. Les radicaux dérivant des acides par enlèvement de l'OH seront dénommés en transformant la terminaison carbonique ou carboxylique en *carbonyle*.

60. Les radicaux univalents qui dérivent des hydrocarbures aromatiques par enlèvement d'un atome d'hydrogène du noyau seront en principe nommés en changeant la désinence *ène* en *yle*. Cependant les radicaux C^6H^5 et $C^6H^5.CH^2$ continueront provisoirement à être nommés respectivement phényle et benzyle. D'autre part, certaines abréviations sont autorisées, telles que *naphtyle* au lieu de *naphtalyle*.

61. Les radicaux univalents qui dérivent des composés hétérocycliques par enlèvement d'hydrogène du noyau seront nommés en changeant leur désinence en *yle*. Dans le cas où cela donnerait lieu à ambiguïté, on changera simplement l'*e* final en *yle*.

Exemples : indole, indyle; pyrroline, pyrrolyle; triazole, triazyle; triazine, triazinyle.

62. Les radicaux formés par enlèvement d'un atome d'hydrogène d'une chaîne latérale d'un composé cyclique seront considérés comme des radicaux aliphatiques substitués.

63. En général on ne donnera pas de noms spéciaux aux radicaux plurivalents dérivés de composés cycliques par enlèvement de plusieurs atomes d'hydrogène du noyau. On emploiera dans ce cas des préfixes ou des suffixes.

Exemples : triaminobenzène ou benzènetriamine; dihydroxypyrrole ou pyrrolediol.

64. L'ordre d'énonciation des préfixes ou des radicaux (ordre alphabétique ou ordre conventionnel) reste facultatif.

VII. Numérotage.

65. Dans les composés aliphatiques, les atomes de carbone de la chaîne fondamentale seront numérotés d'une extrémité à l'autre en employant des chiffres arabes. En cas d'ambiguïté, les nombres les plus bas seront donnés : 1. à la fonction principale; 2. aux doubles liaisons : 3. aux triples liaisons; 4. aux atomes ou radicaux qui sont désignés par des préfixes. L'expression « nombre les plus bas » signifie ceux qui comprennent le ou les plus bas nombres individuels. Ainsi, 1, 3, 5 est moindre que 2, 4, 6; 1, 4, 5, moindre que 2, 3, 4 : 1, 2, 5 moindre que 1, 3, 4 : 1, 1, 3, 4 moindre que 1, 2, 2, 4.

66. Les positions dans une chaîne latérale seront désignées, en partant du point d'attache, par des chiffres ou par des lettres. Les chiffres ou lettres seront, avec le nom de la chaîne, entre parenthèses.

67. En cas d'ambiguïté dans le numérotage des atomes ou radicaux qui sont désignés par des préfixes, l'ordre sera celui que l'on aura choisi pour les préfixes devant le nom du composé fondamental ou de la chaîne latérale dont ils sont substituants.

68. Les préfixes *di*, *tri*, *tétra*, etc., seront employés devant les expressions simples (par exemple, diéthylbutane-triol) et les préfixes *bis*, *tris*, *tétrakis*, etc., devant les expressions compliquées qui renferment les préfixes *di*, *tri*, *tétra*, etc.

Exemple : bis- (diméthylamino)éthane = $(CH^3)^2N\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}N(CH^3)^2$.

Le préfixe *bi* ne sera employé que pour désigner le doublement d'un radical ou d'un composé, par exemple biphényle.

69. — La Commission estime que la composition d'un catalogue des systèmes cyclique, avec leur numérotage, aussi bien selon le système existant que selon celui de M. Patterson sera d'une grande utilité. Toutefois elle juge désirable que, pour quelques systèmes cycliques très importants, des exceptions aux règles de M. Patterson soient admises. Un tel catalogue est en préparation par les soins du National Research Council des Etats-Unis et l'Américan Chemical Society. Afin d'éviter toute confusion, la Commission recommande de placer un schéma de numérotage au-dessus de chaque mémoire.

Quelques remarques à propos du projet de réforme de la nomenclature de chimie organique;

par M. Victor GRIGNARD.

Au titre de membre de la délégation française aux Conférences annuelles de l'Union Internationale de la Chimie, j'ai eu l'honneur de faire partie de la Commission de Réforme de la Nomenclature de Chimie organique, et en cette qualité j'ai eu l'occasion de formuler des objections ou des contre-propositions à l'avant-projet du Comité de Travail, puis au projet lui-même.

Ces remarques, dont je ne revendique nullement la paternité complète, ne sont, assez souvent sans doute, et j'en suis fort heureux, que l'expression ou le commentaire d'idées déjà formulées par d'autres chimistes (1); mais il n'en était pas moins utile, je crois, de les rassembler, de les coordonner, pour en permettre l'examen et la discussion au moment opportun. Elles ont paru, d'ailleurs, suffisamment dignes d'intérêt à la Commission réunie à

(1) Voir en particulier le rapport présenté par M. Blaise au nom de la Fédération Nationale des Associations de Chimie de France, à la Conférence Internationale de la Chimie, à Lyon, en 1922.

Varsovie en 1927, pour que celle-ci m'ait fait l'honneur d'en demander l'impression à côté du Rapport du Comité de Travail (2).

Un certain nombre de ces propositions ont été adoptées et introduites dans le dernier Rapport du Comité de Travail, publié après la Conférence de La Haye, en 1928, et que les grands périodiques chimiques viennent, à leur tour, de publier (3).

Il n'est pas douteux que ce rapport suscitera de nouvelles observations et il est très désirable que les savants qui voudront bien apporter, sous cette forme, leur contribution à la tâche considérable que s'est imposée le Comité de Travail et à laquelle je tiens à rendre hommage ici, envoient leurs propositions, le plus tôt possible, à l'une des adresses indiquées dans le préambule du Rapport La commission de La Haye a, en effet, demandé que le vote final sur ce rapport ait lieu à la prochaine Conférence, c'est-à-dire en septembre 1930, à Liège. Il est indispensable, pour que la nouvelle nomenclature ne reste pas lettre morte, comme l'ancienne, qu'elle puisse s'appuyer sur l'autorité du plus grand nombre possible de savants qui prendront, par cela même, l'engagement tacite de l'enseigner et de la faire respecter autour d'eux.

Je n'ai pas l'intention, ne voulant pas abuser de l'hospitalité qui m'est offerte, de rééditer, ici, l'ensemble de mes remarques. Bon nombre d'entre elles ne portent que sur des points de détail et il ne sera pas trop tard de les discuter quand les grandes lignes de la réforme auront été bien arrêtées.

Il est deux points, cependant, d'un caractère fondamental sur lesquels la Commission de La Haye n'a pas pris une position suffisamment nette pour imposer une discipline; je demande la permission de les exposer ici, avec l'espoir que de nombreux chimistes de tous les pays les discuteront et apporteront leur opinion autorisée à Liège, soit directement, soit par leurs délégués nationaux.

I. *Le choix de la chaîne fondamentale.* — Ce choix est très important car il sert de base à la classification des corps dans chaque série. Le Congrès de Genève (1892) crut pouvoir tout subordonner à la chaîne carbonée de longueur maximum et ce fut certainement une erreur.

La règle fut appliquée sans difficulté dans le cas des hydrocarbures et des corps à fonction simple, mais il fallut la délaisser complètement pour les fonctions complexes car elle conduisait à des dénominations par trop incohérentes.

Ce qui donne, en effet, son caractère particulier à une molécule chimique, ce n'est ni le nombre total des atomes de carbone, ni la longueur maximum de la chaîne, mais l'ensemble des groupements fonctionnels et leur position relative. Ce sont donc ces caractéristiques qui doivent, dans toute la mesure du possible, apparaître

(2) Les chimistes qui s'intéressent particulièrement à ces questions de nomenclature, trouveront ces documents réunis en une brochure publiée en 1928 par l'Union Internationale de la Chimie, Secrétariat Gal. M. Jean Gérard, 49, rue des Mathurins.

(3) Voir *Bull.* 1929, p. 973.

en vedette dans le nom de nomenclature. (J'entends la nomenclature de répertoire, la seule intéressante pour la recherche bibliographique.)

Si nous considérons, par ex., les acides alcoylsucciniques, ils doivent conserver ce caractère primordial d'acides succiniques, quelle que soit la longueur de l'alcoyle substituant et il est absurde qu'en passant des acides méthyl- et éthyl-butanedioïques aux homologues supérieurs, on soit obligé de prendre une nouvelle chaîne fondamentale ne contenant plus qu'une seule fonction acide.

Ce point de vue, généralement admis depuis longtemps a été érigé par le Comité de Travail, en règle 18, qui s'applique aux chaînes contenant un ou plusieurs groupements fonctionnels. Malheureusement, la règle 6, pour les hydrocarbures reste ambiguë : elle pose, d'abord, le principe de la plus longue chaîne puis elle admet, ensuite, que « si cela donne un nom plus simple, on peut prendre, comme chaîne principale, celle qui représente le maximum de substitutions ». Le danger est évident, puisque nous pourrons avoir ainsi deux noms pour le même hydrocarbure, l'un qui découlerait de la règle stricte, l'autre qui serait lié dans une certaine mesure, à la fantaisie de l'auteur ou au génie de sa langue.

Il est cependant possible, je crois, de faire rentrer tous les composés aliphatiques et beaucoup de composés cycliques dans une règle unique et simple.

Considérons une chaîne hydrocarbonée linéaire et saturée, nous appellerons « anomalie » d'une manière absolument générale, toute modification apportée à cette chaîne, soit par création de liaison multiple, soit par substitution carbonée ou non. Nous pouvons dire alors :

On choisira comme chaîne fondamentale, celle qui contient le plus d'anomalies, en donnant la priorité :

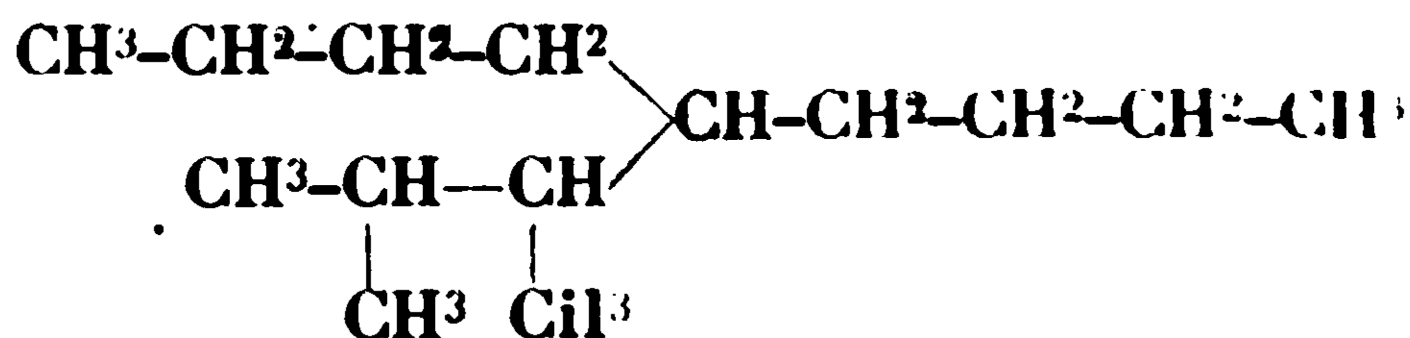
1° *Aux groupements fonctionnels ;*

2° *Aux cycles.*

3° *Aux ramifications hydrocarbonées.*

4° *Au nombre des atomes de carbone.*

Alors en présence d'un hydrocarbure comme celui-ci :



Nous n'avons pas à hésiter entre un nonane (1 anomalie) et un octane (3 anomalies) ; la règle précédente (3°) nous conduit à :

Diméthyl-2-3 butyl-4 octane

plus simple, en même temps, que :

(Diméthyl-5_1-5_2 propyl)-5 nonane

Bien entendu cette règle étant absolument générale, il convient de faire subir à chacun de ses paragraphes les aménagements qui seraient réclamés, de même, par des règles particulières.

C'est ainsi qu'il est indispensable d'établir entre les groupements fonctionnels, un ordre de priorité, nécessité également, d'ailleurs, par d'autres considérations.

C'est là un classement assez délicat en raison des exigences variées à satisfaire. Le Comité de Travail s'y est essayé dans la règle 53; mais il semble qu'il y aurait avantage comme je l'ai montré ailleurs (*loc. cit.*, p. 19) à modifier l'ordre adopté, en particulier à rapprocher la fonction ammonium de la fonction amine et la fonction cétone de la fonction aldéhyde.

L'ordre de priorité permettra de choisir, en cas d'ambiguïté, entre deux chaînes possibles. Mais il se présente ici une question importante et qu'il faudrait discuter. Considérons, par exemple, le corps suivant :



$$HO . CH^2\text{-}CH^2\text{-}\underset{\displaystyle CHO}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH^2\text{-}CHO$$

Devons-nous considérer la priorité de la fonction aldéhyde sur la fonction alcool, comme absolue, c'est-à-dire prendre pour chaîne fondamentale celle qui contient les deux groupements aldéhyde (C^4) ou bien prendre la chaîne la plus longue (C^5) contenant encore deux fonctions, sans considération de priorité? Sans doute, faudrait-il examiner les diverses répercussions de ces deux alternatives. A première vue il me semble préférable d'admettre la priorité absolue, parce que, autrement, nous serions conduits, p. ex., à considérer le dialdéhyde allylsuccinique, non comme un dérivé succinique, mais comme un hexènal (aldo).

En ce qui concerne les cycles, il est facile de constater que la règle proposée n'est nullement en contradiction avec la règle 49 (§ 1), mais que, bien au contraire, elle la précise et l'éclaire. Si nous avons, p. ex., l'acide phénylsuccinique, la règle susdite conduirait volontiers à le considérer comme de l'acide phénylacétique substitué; au contraire avec la règle proposée, les groupements fonctionnels ayant la priorité, la chaîne fondamentale est, sans aucun doute, l'acide succinique.

Mais si le cycle porte plus d'une chaîne hydrocarbonée ou des groupements fonctionnels, il convient de le considérer comme l'enchaînement fondamental de la molécule et d'appliquer la règle 49 (§ 2).

II. *La fonction « acide »*. — C'est sur ce point que le Comité de Travail a le plus hardiment innové. Il a proposé (règle 29) de ne plus compter le C de la fonction « acide » comme faisant partie de la chaîne fondamentale et de considérer le groupement « acide » comme un simple substituant. C'est, en effet, un procédé de dénomination que l'on rencontre assez fréquemment dans plusieurs littératures chimiques mais qui, s'il simplifie parfois l'expression, présente, à première vue, le très grave inconvénient de détruire la

belle ordonnance établie, dans la série allphatique, par le Congrès de Genève.

Cette proposition, que j'ai combattue dès le début, a été rejetée par la Commission de La Haye, par 19 voix contre 14 (1). Le Comité de Travail a enregistré cette opposition, mais le rapport primitif n'a pas été modifié en conformité avec ce vote, c'est-à-dire que la question reste posée et qu'il convient, par suite, de l'examiner avec toute l'attention qu'elle mérite.

La règle 29 (et la règle 32 qui en découle) détruit l'harmonieuse liaison établie par le Congrès de Genève entre les fonctions d'une même chaîne, p. ex. : pentane donne pentanol, pentanai, pentanoïque, pentane-nitrile, pentanamine, tandis qu'avec la règle 29 on aurait pentane, pentanol, pentanai, butane-carboxylique, butane-carbonitrile, pentanamine. La notion d'une chaîne commune, en C^5, dans tous ces corps, a disparu.

2° Une difficulté importante apparaît dans l'application de la règle 18 (choix de la chaîne fondamentale).

Supposons, p. ex., que nous ayons les deux corps suivants :



Le premier a, sans ambiguïté, pour chaîne fondamentale le dialdéhyde succinique, c'est le diéthyl-2-3 butane-dial. Mais si nous oxydons, simplement, la fonction acide devenant un substituant, la chaîne fondamentale serait l'hexane et le diéthyl-2-3 butane-dioïque de notre actuelle nomenclature deviendrait l'hexane-3-4 dicarboxylique. Toute analogie de constitution a disparu entre les deux corps.

Considérons encore une série d'homologues d'un acide bibasique comme l'acide glutarique. Nous aurons d'après la règle 29 :

	Propane	dicarboxylique–	1–3
Méthyl-3	pentane	—	2–4
Ethyl-4	heptane	—	3–5

tandis qu'en conservant le principe de Genève on a :

	Pentane	dioïque
Triméthyl-2-3-4	—	—
Triéthyl-2-3-4	—	—

L'homologie apparaît immédiatement, ici, en même temps que la symétrie de la substitution. Avec la règle 29, il est impossible de la soupçonner sans écrire les formules.

(1) Je puis indiquer aussi que M. le Professeur Mario Betti, délégué italien au Comité de Travail, qui n'a pu assister à l'élaboration du projet de réforme, s'est déclaré opposé à la règle 29.

Mais il y a plus grave encore :

3° Considérons le pentane-nitrile. D'après la règle 32, ce serait le butane-carbonitrile Par hydrogénation ménagée il donnera la butane-carbimine, puis la pentane-amlne, première incohérence déjà signalée.

D'autre part, partons du pentanal. Par action de NH^3 et déshydratation, il donne un corps qui, par dérivation logique, doit être appelé pentane-aldimine ou pentanimine-1, identique à butane-carbimine ; ainsi donc, suivant que nous partons de la fonction aldéhyde ou de la fonction acide (nitrile) nous arrivons pour la fonction imine et dans le même système de nomenclature, à deux noms inconciliables.

Or, c'est précisément « butane carbimine » qui serait seul correct d'après la règle 32, et il est inadmissible car il ne peut s'adapter aux cétimines, isomères des aldimines. Par exemple, l'imine de la diéthylcétone est dans la nomenclature actuelle, la pentanimine-3, l'isomérie est évidente. Dans la nomenclature proposée on ne peut même pas la dénommer correctement. Il faudrait la considérer comme un dérivé de substitution de l'éthane carbimine, mais comment indiquer la place de la substitution, puisque le groupement carbimine, considéré comme substituant, n'a pas de numéro. On n'a pas d'autre ressource que de l'appeler diéthyl-carbimine Mais ce nom nous ramène pour le produit d'hydrolyse à diéthylcétone (et non à pentanone-3), c'est-à-dire à un autre système de nomenclature.

Dans une réponse à une objection (*loc. cit.*, p. 25), le Comité de Travail déclare qu'il avait envisagé de considérer les autres fonctions primaires comme des substituants, mais qu'il s'est heurté à l'obstacle de séparer complètement les alcools primaires des alcools secondaires et tertiaires. L'obstacle est exactement le même ici et tout aussi absolu.

Les arguments que je viens de présenter sont, je pense, suffisamment formels pour entraîner la conviction et me dispenser d'examiner, jusqu'au bout, comme je l'ai fait ailleurs (*loc. cit.*), les arguments du Comité de Travail.

Il en est un cependant qui est d'ordre général et sur lequel je dirai mon sentiment pour terminer.

Le Comité déclare que la règle de Genève, pour la fonction acide, n'a pas trouvé d'application, ce qui sous-entend que la règle 29 a été plus généralement employée.

Outre que cette double et tendancieuse affirmation me semble fort exagérée, j'estime qu'il ne s'agit pas, pour nous, de suivre la masse et de construire sur les erreurs de nos devanciers. L'œuvre du Congrès de Genève, toute incomplète qu'elle fût, était parfaitement cohérente et logique. Avant d'en détruire une partie, il faut être bien certain d'avoir mieux à mettre à la place. Qu'un certain nombre de Maîtres n'aient pas voulu abandonner les habitudes acquises, en y mettant peut-être même un peu de parti pris, c'est possible. Et ils ont pu entraîner à leur suite beaucoup de jeunes. Cela ne prouve nullement, même s'ils paraissent être en majorité (ce qui n'est nullement prouvé), que leur nomenclature soit supé-

rieure à l'autre. Ils ont pu l'employer avec un succès apparent parce qu'ils n'ont pas eu l'occasion de rencontrer des obstacles comme ceux que je viens de signaler, obstacles qui auraient sûrement attiré leur attention et qu'en tout cas, il est du rôle des réformateurs de prévoir.

Quant à l'application, il ne faut nous faire aucune illusion; la nouvelle nomenclature ne sera pas plus employée que l'ancienne si l'on n'y tient la main. Quand les détails auront été réglés et que l'accord sera suffisamment général, il conviendra d'établir l'obligation d'employer le nom de nomenclature ou de le placer, au moins une fois, en évidence, pour tout corps nouveau ou peu connu, à côté du nom préféré par l'auteur. Nous ne pouvons, en effet, avoir la prétention d'empécher l'usage des noms triviaux ou de ceux qui, en conservant une précision suffisante, évitent d'alourdir la rédaction.

Nous comprenons fort bien que les rédacteurs des grands périodiques chimiques ne puissent assumer le soin de faire eux-mêmes les corrections nécessaires, mais il pourrait être porté partout à la connaissance des auteurs que les Mémoires ne seront pas acceptés à l'impression si la condition ci-dessus n'est pas remplie (5).

(5) Le rapport de M. Blaise à Lyon (1922) appuyait également sur cette nécessité.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 126. — Sur quelques sels complexes de plomb; par Mme N. DEMASSIEUX.

(14.9.1929.)

Ch. Friedel en cherchant à reproduire la percylite (1) Pb(OH)Cl + Cu(OH)Cl, avait obtenu non seulement ce minéral mais encore des lamelles quadratiques qu'il considéra comme de la phosgénite $PbCO^3 + PbCl^2$.

Déjà en 1881 Ch. Friedel avait obtenu la phosgénite en lamelles quadratiques ou octogonales en chauffant en tube scellé à 180° du carbonate de plomb et du chlorure de plomb avec de l'eau.

Ce produit n'ayant pas été analysé, Tenne (3) contesta les conclusions de Ch. Friedel.

De Schulten (4), en faisant passer un courant lent de gaz carbonique au-dessus de solutions de chlorure ou de bromure de plomb pendant quelques semaines, a obtenu des cristaux qu'il a pu mesurer et identifier aux cristaux naturels.

D'autre part, en partant d'acétate de plomb dissous dans l'eau en présence du chlorure de sodium, de Schulten (5) a obtenu, par action du gaz carbonique, un dépôt formé de laurionite, Pb(OH)Cl, de phosgénite, $PbCO^3$ $PbCl^2$, et de cérusite, $PbCO^3$, dans l'ordre où ils se rencontrent dans les gîtes.

Avant ces essais Doebereiner et Berzélius (6) avaient signalé la phosgénite chlorée, et Poggiale et Filhol (7) les phosgénites bromées et iodées.

Le gaz carbonique n'agissant, d'après de Schulten, qu'après un temps très long, nous avons préféré faire agir les carbonates alcalins sur les sels halogénés de plomb en solution aqueuse. Les modifications subies par la solution et les précipités, ont été suivies par des mesures de conductibilité. Sur le graphique les nombres proportionnels à la conductibilité de la solution ont été portés en ordonnées, $y = \frac{100 - a}{a}$, et a étant des résistances variables, et des quantités de réactif mis en œuvre en abscisses. Les

(1) Ch. FRIEDEL, *Bull. Soc. Min.*, 1892, t. 15, p. 96-101.
(2) CH. FRIEDEL, *Bull. Soc. Min.*, 1881, t. 4, p. 175.
(3) TENNE, *N. Jahr. f. Min.*. 1882, t. 2, p. 81. Réf.
(4) A. DE SCHULTEN, *Bull. Soc. Min.*, 1897, t. 20, p. 191-193.
(5) A. DE SCHULTEN, *Bull. Soc. Min.*, 1897, t. 20, p. 194-195.
(6) DOLBERNLINER et BERZÉLIUS, *Poggiale Journ. p. Chem.*, 1845, t. 35, p. 329.
(7) FILHOL, *ibid.*, p. 382.

courbes obtenus donnent des renseignements intéressants sur les réactions qui se succèdent au sein du liquide.

Action du carbonate de sodium sur le chlorure de plomb en solution aqueuse.

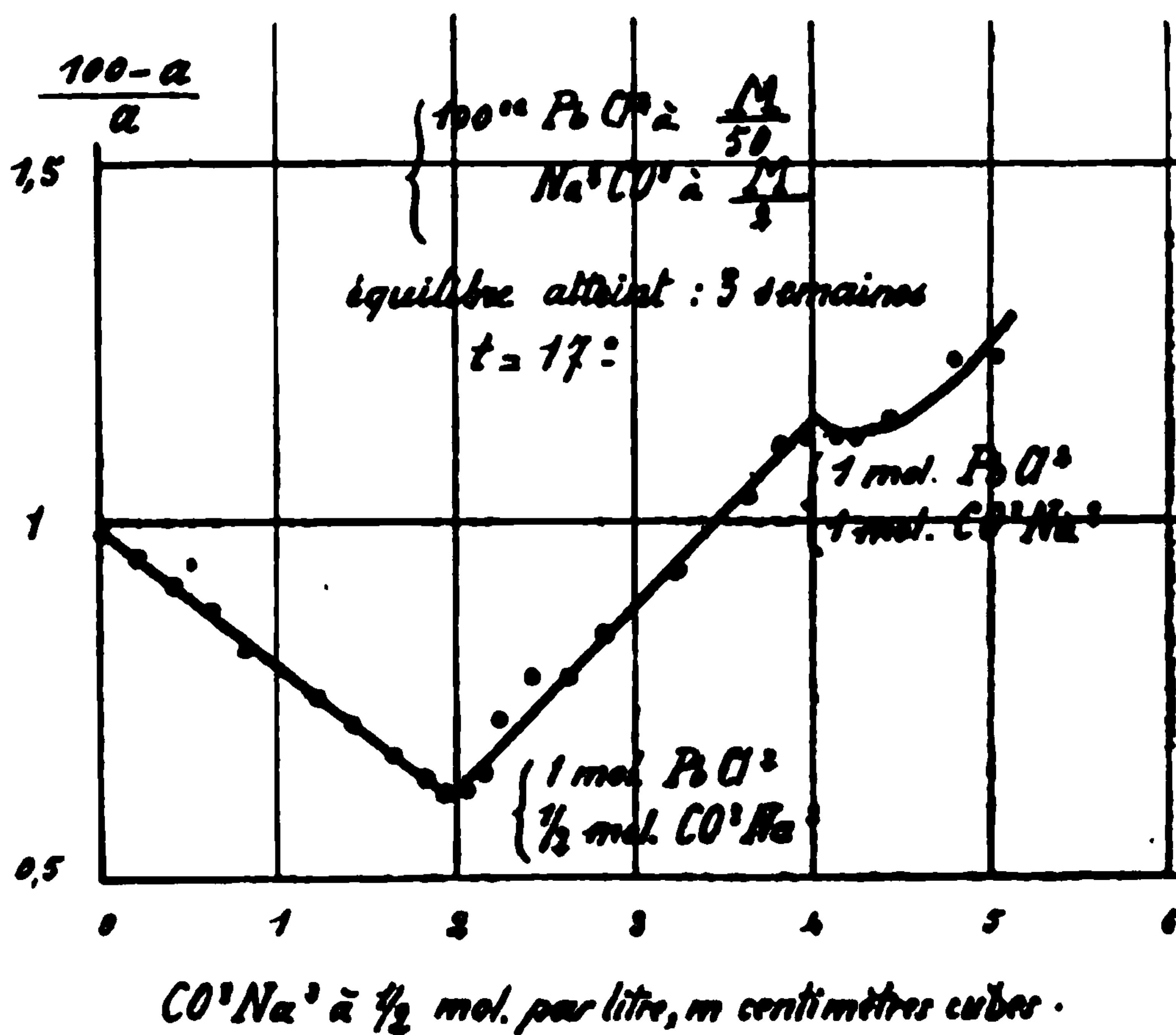
La réaction donne lieu à des équilibres lents à s'établir ce qui ne permet pas de faire un dosage immédiat. La méthode a dû être modifiée en conséquence. La solution initiale du chlorure de plomb a été divisée en parties égales et chaque partie a été mise en flacon. Dans chacun de ces flacons on a introduit des quantités différentes de carbonates alcalins. Les flacons étaient agités pour favoriser l'établissement de l'équilibre. Les mesures de conductibilité ont été faites de temps en temps, et jusqu'à ce que les courbes obtenues à deux époques différentes fussent semblables. Ainsi en trois semaines les résultats suivants ont été obtenus à la température de 17°.

Chaque flacon contenait 100 cc. de $PbCl^2$ à 1/50 mol. par litre. Le rapport des variables est représenté par $y = \frac{100 - a}{a}$, a étant le nombre lu sur la règle.

$y = \frac{100-a}{a}$	CO^3Na^2 à 1/2 mol. par litre en cc.	$y = \frac{100-a}{a}$	CO^3Na^2 à 1/2 mol. par litre en cc.	$y = \frac{100-a}{a}$	CO^3Na^2 à 1/2 mol. par litre en cc.
0,984	0	0,620	1,9	1,100	3,8
0,950	0,2	0,626	2,0	1,118	3,9
0,912	0,4	0,644	2,1	1,137	4,0
0,876	0,6	0,724	2,2	1,114	4.1
0,821	0,8	0,779	2,4	1,114	4.2
0,754	1,2	0,772	2,6	1,141	4,4
0,718	1,4	0,841	2,8	1,227	4.8
0,675	1,6	0,922	3,2	1,230	5.0
0,689	1,8	1,029	3,6		

La courbe construite avec les données précédentes montre un changement de direction pour une demi-molécule de carbonate de sodium et une molécule de chlorure de plomb. Une deuxième brisure correspond à l'action d'une molécule de carbonate de sodium sur une molécule de chlorure de plomb.

L'analyse des précipités a montré que le long de la première droite on obtient la phosgénite, chlorocarbonate de plomb, $(PbCl)^2CO^3$. Quand tout le chlorure de plomb est transformé en chlorocarbonate de plomb, l'addition ultérieure de carbonate de



Courbe 1.

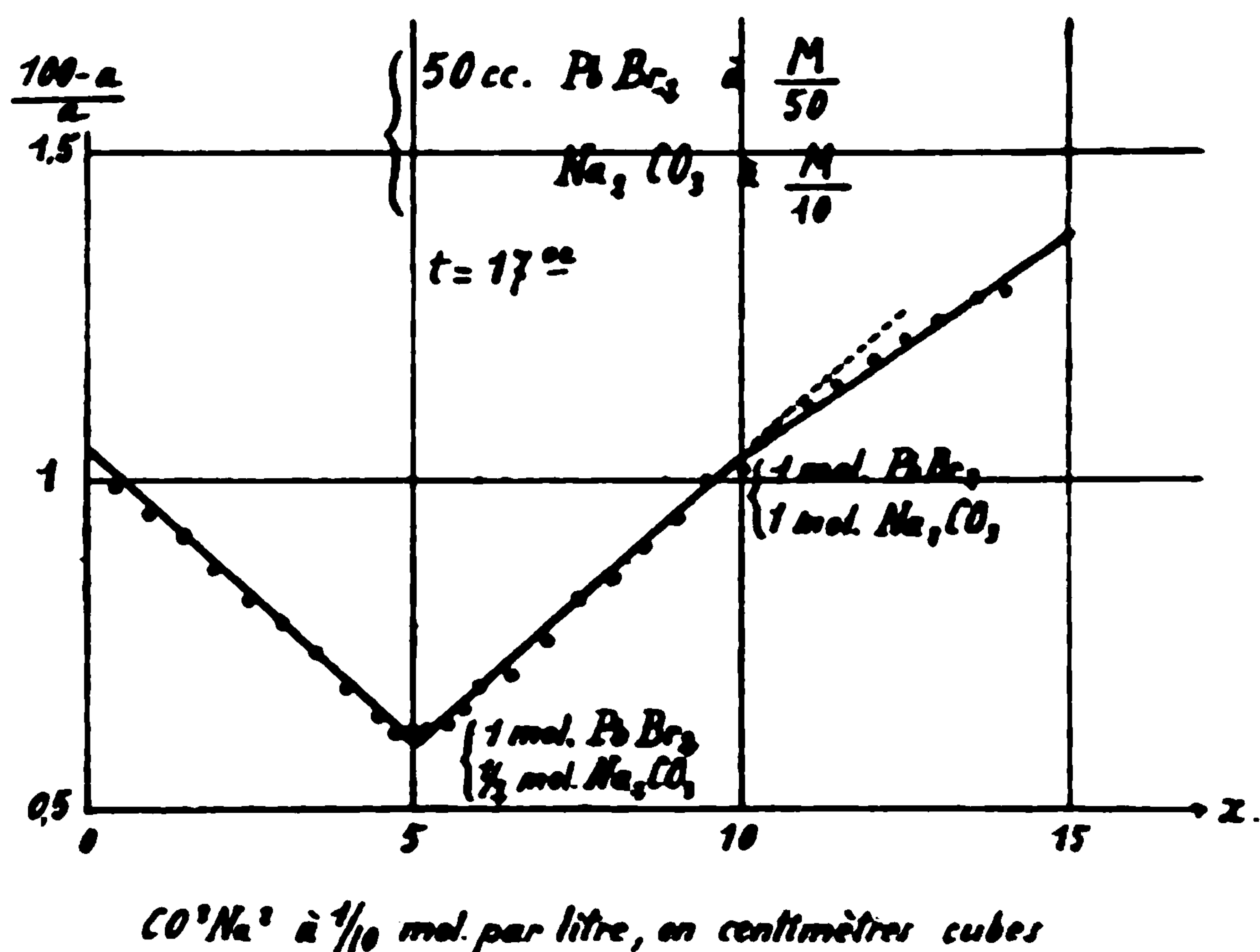
sodium le transforme en carbonate de plomb. Cette réaction se passe le long de la deuxième branche de la courbe et le précipité, tant à l'analyse qu'au microscope, montre qu'on a affaire à un mélange de phosgénite et de carbonate de plomb, où celui-ci tend à prédominer, à mesure qu'augmente la quantité de carbonate de sodium. Sur la courbe la transformation totale du chlorocarbonate en carbonate de plomb se produit quand une molécule de carbonate alcalin a réagi sur une molécule de chlorure de plomb. La troisième branche de courbe correspond au dépôt de carbonate de plomb en présence de quantités croissantes de carbonate alcalin.

Action des carbonates alcalins sur le bromure de plomb en solution aqueuse.

Des phénomènes analogues se produisent avec le bromure de plomb : formation de bromocarbonate de plomb, la bromophosgénite $(PbBr)^2CO^3$, qui est enregistrée le long de la première branche de courbe ; transformation progressive du bromocarbonate en carbonate de plomb correspondant à la deuxième branche, et dépôt de carbonate de plomb en présence de quantités croissantes de carbonate alcalin pour la troisième branche de courbe. Il est à remarquer que pour le bromure de plomb l'équilibre s'établit très vite, de sorte que les dosages ont pu être effectués immédiatement.

On a fait agir sur 50 cc. de $PbBr^2$ à 1/50 mol. par litre du CO^3Na^2 à 1/10 mol. par litre à la température de 17°.

$y = \frac{100 - a}{a}$	CO^3Na^2 à 1/10 mol. par litre en cc.	$y = \frac{100 - a}{a}$	CO^3Na^2 à 1/10 mol. par litre en cc.	$y = \frac{100 - a}{a}$	CO^3Na^2 à 1/10 mol. par litre en cc.
1,055	0	0,610	5,0	0,996	9,5
0,991	0,5	0,624	5,25	1,032	10,0
0,952	1,0	0,636	5,5	1,074	10,5
0,912	1,5	0,658	5,75	1,119	11,0
0,865	2,0	0,680	6,0	1,145	11,5
0,821	2,5	0,706	6,5	1,183	12,0
0,779	3,0	0,766	7,0	1,212	12,5
0,721	3,5	0,818	7,5	1,212	13,0
0,689	4,0	0,862	8,0	1,272	13,5
0,642	4,5	0,904	8,5	1,293	14,0
0,620	4,75	0,943	9,0		



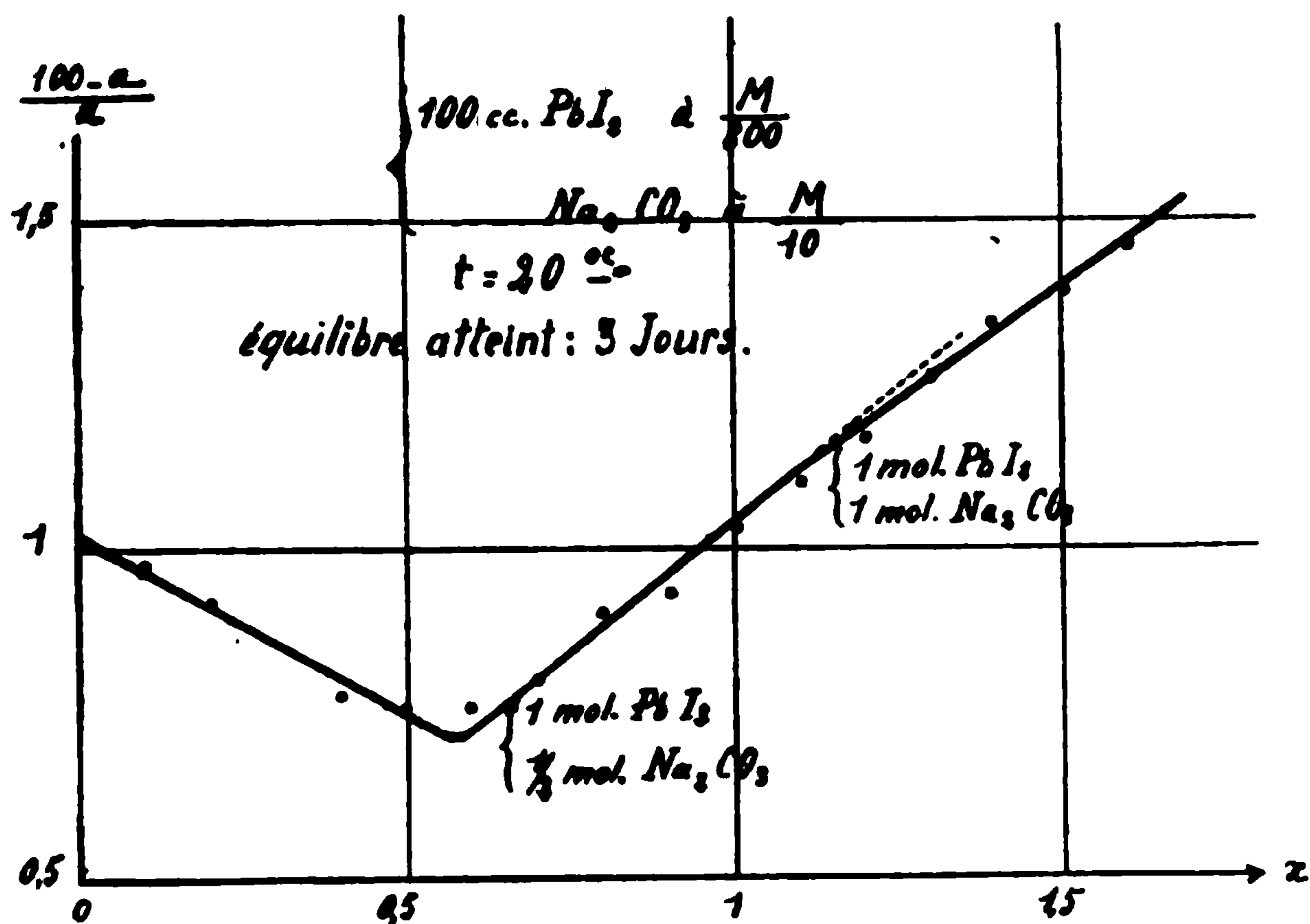
Courbe 2.

Action des carbonates alcalins sur l'iodure de plomb en solution aqueuse.

L'iodure de plomb donne lieu à des remarques analogues aux précédentes : formation d'iodocarbonate de plomb, iodophosgénite $(PbI)^2CO^3$, jusqu'à ce qu'on ait employé une demi-molécule de carbonate alcalin pour une molécule d'iodure de plomb (première branche de courbe) ; transformation d'iodocarbonate de plomb en carbonate (deuxième branche de courbe) ; dépôt de carbonate de plomb en présence de quantités croissantes de carbonate alcalin (troisième branche de courbe).

L'équilibre s'établissant lentement entre les deux solutions, on a fait les mesures le troisième jour. Chaque flacon contenant 100 cc. de PbI^2 à 1/800 mol. par litre, CO^3K^2 était à 1/10 mol. par litre et la température de 20°.

$y = \frac{100 - a}{a}$	CO^3K^2 à 1/10 mol. par litre en cc.	$y = \frac{100 - a}{a}$	CO^3K^2 à 1/10 mol. par litre en cc.	$y = \frac{100 - a}{a}$	CO^3K^2 à 1/10 mol. par litre en cc.
1,01	0	0,805	0,7	1,173	1,2
0,976	0,1	0,888	0,8	1,267	1,3
0,908	0,2	0,934	0,9	1,341	1,4
0,778	0,4	1,034	1,0	1,403	1,5
0,754	0,5	1,105	1,1	1,481	1,6
0,757	0,6				



Courbe 3.

Les chloro et bromocarbonates de plomb se présentent comme des sels blancs, cristallisés sous le microscope. Quoique insolubles dans l'eau, ils y deviennent opaques.

L'iodocarbonate de plomb est une poudre blanc jaunâtre, insoluble dans l'eau. Quand on pulvérise ce corps, il se dissocie sous l'influence de la pression en ses composants simples : iodure et carbonate.

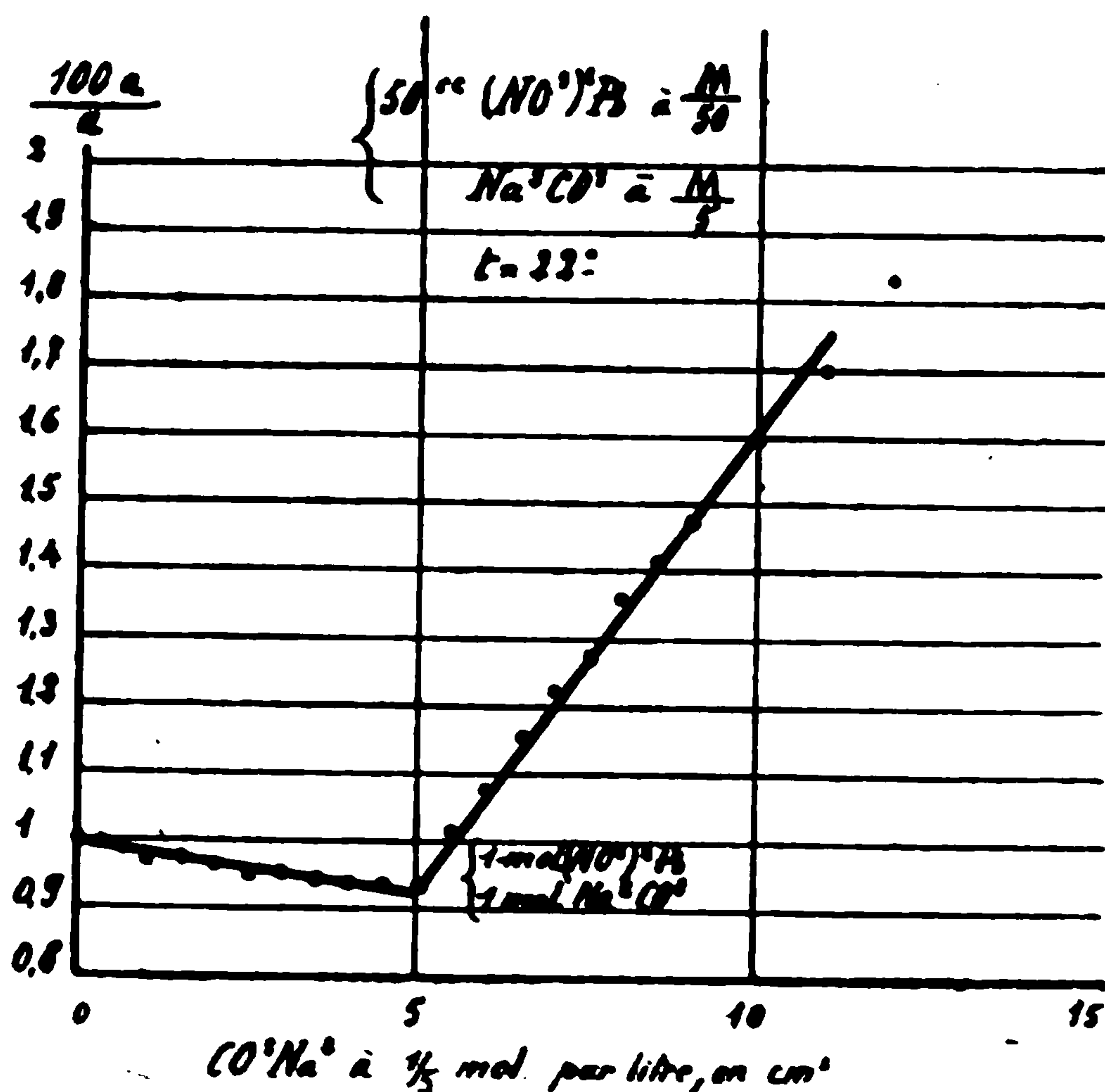
Action des carbonates alcalins sur le nitrate de plomb en solution aqueuse.

Les mêmes essais avec le nitrate de plomb n'ont révélé que la formation de carbonate de plomb sans qu'on puisse remarquer la

formation des sels intermédiaires. L'équilibre s'établit immédiatement.

On a fait réagir du CO^3Na^2 à 1/5 mol. par litre sur 50 cc. de $(NO^3)^2Pb$ à 1/50 mol. par litre à la température de 22°.

$y = \frac{100 - a}{a}$	CO^3Na^2 à 1/5 mol. par litre en cc.	$y = \frac{100 - a}{a}$	CO^3Na^2 à 1/5 mol. par litre en cc.	$y = \frac{100 - a}{a}$	CO^3Na^2 à 1/5 mol. par litre en cc.
0,992	0	0,941	3,5	1,277	7,5
0,988	0,25	0,938	4,0	1,358	8,0
0,984	0,5	0,934	4,5	1,415	8,5
0,976	1,0	0,941	5,0	1,475	9,0
0,968	1,5	1,01	5,5	1,596	10,0
0,960	2,0	1,080	6,0	1,702	11,0
0,953	2,5	1,159	6,5	1,832	12,0
0,948	3,0	1,227	7,0		



Courbe 4.

Action des oxalates alcalins sur le chlorure de plomb en solution aqueuse.

Cette action donne lieu à des remarques analogues à celles concernant la formation du chlorocarbonate.

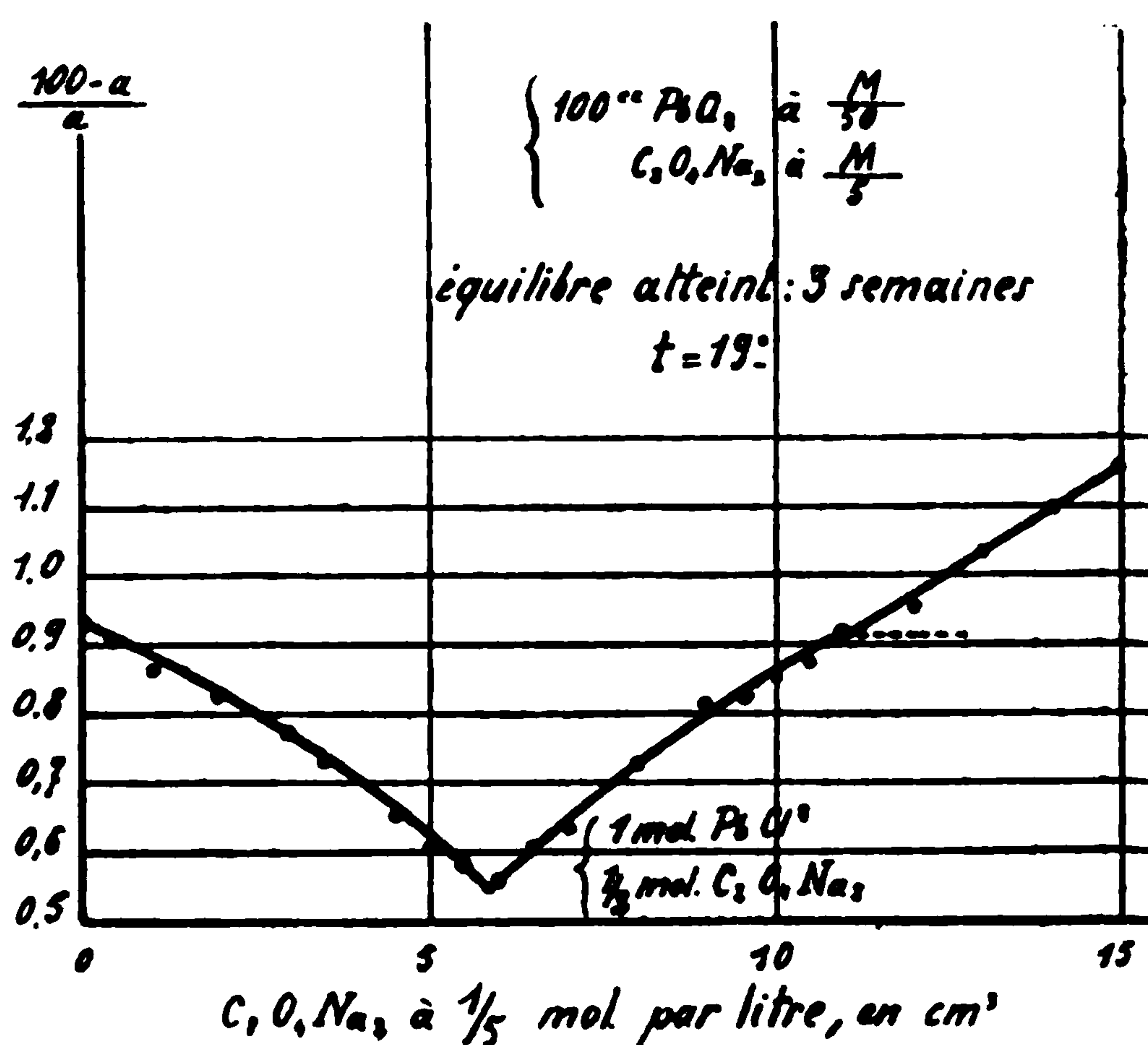
L'équilibre est également long à s'établir ; il exige près de trois

semaines. Nous avons employé la méthode décrite précédemment. Le long de la première branche de courbe il se forme du chloro-oxalate de plomb, $(PbCl)^2C^2O^4$, jusqu'à ce qu'on ait employé environ une demi-molécule d'oxalate alcalin pour une molécule de chlorure de plomb. Un changement brusque de direction détermine une deuxième branche, laquelle correspond à la transformation du chlorooxalate de plomb en oxalate de plomb.

La troisième branche correspond au dépôt d'oxalate de plomb en présence des quantités croissantes d'oxalate alcalin.

Dans cette expérience chaque flacon contenait 100 cc. de $PbCl^2$ à 1/50 mol. par litre ; on a fait agir $C^2O^4Na^2$ à 1/5 mol. par litre ; à la température de 19° l'équilibre était atteint en 3 semaines environ.

$y = \frac{100-a}{a}$	$C^2O^4Na^2$ à 1/5 mol, par litre en cc.	$y = \frac{100-a}{a}$	$C^2O^4Na^2$ à 1/5 mol. par litre en cc.	$y = \frac{100-a}{a}$	$C^2O^4Na^2$ à 1/5 mol. par litre en cc.
0,940	0	0,592	5,5	0,858	10,0
0,908	0,5	0,561	6,0	0,879	10,5
0,876	1,0	0,606	6,5	0,926	11,0
0,838	2,0	0,650	7,0	0,960	12,0
0,779	3,0	0,733	8,0	1,032	13,0
0,739	3,5	0,814	9.0	1,100	14,0
0,667	4,5	0,828	9,5	1,159	15,0
0,615	5,0				



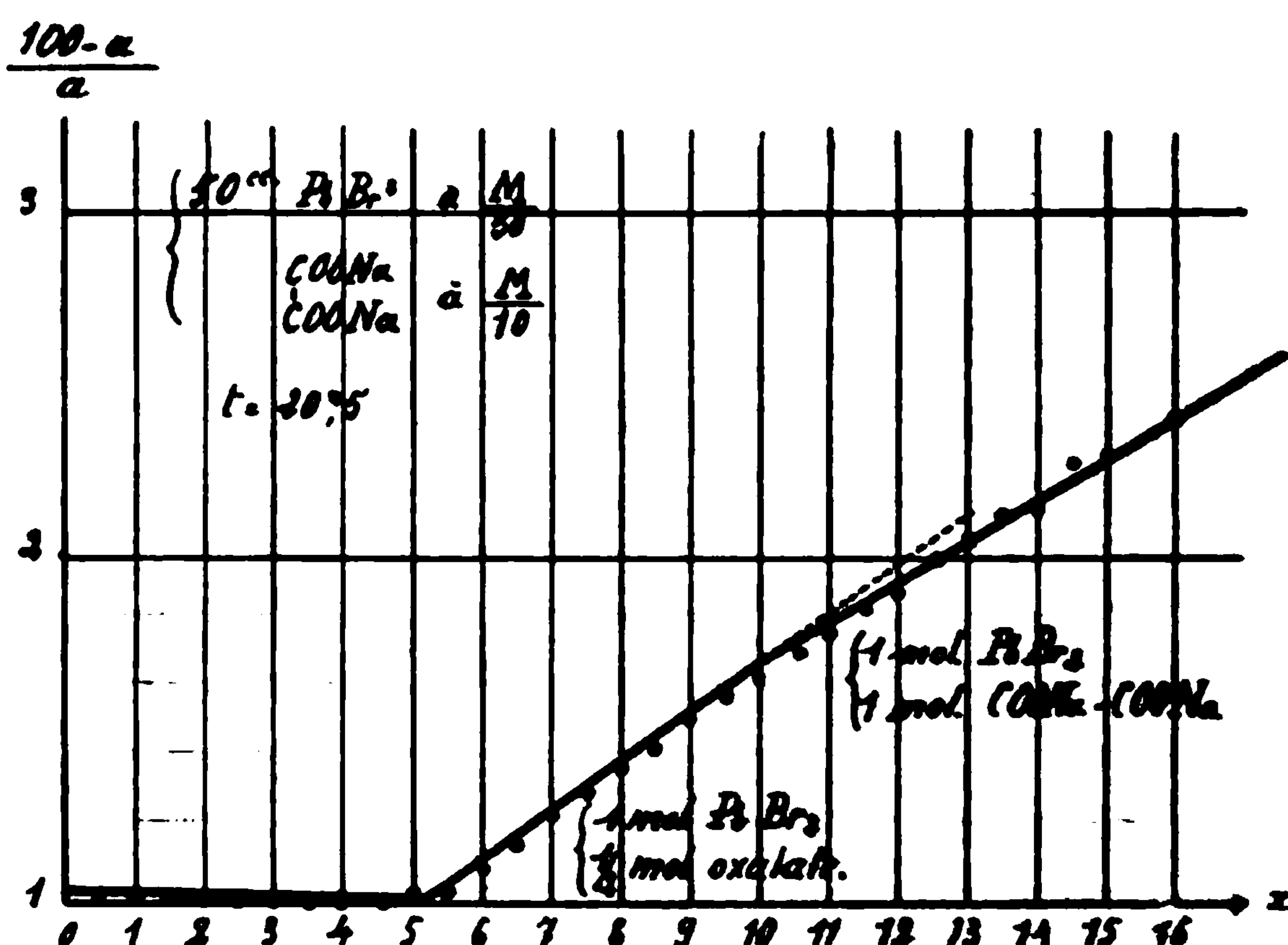
Courbe 5.

Action des oxalates alcalins sur le bromure de plomb en solution aqueuse.

Nous avons constaté d'abord la formation du bromooxalate de plomb $(PbBr)^2C^2O^4$ comme le montre la courbe correspondante. Après un changement brusque la courbe enregistre la formation d'un autre dépôt qui est un mélange d'oxalate de plomb et de bromooxalate.

Un nouveau changement de direction correspond à l'oxalate de plomb où l'on accroît les quantités d'oxalate alcalin. Comme l'équilibre est atteint très rapidement, nous avons fait agir de l'oxalate de soude à 1/10 mol. par litre sur 50 cc. de bromure de plomb à 1/50 mol. par litre à la température de 20°,5.

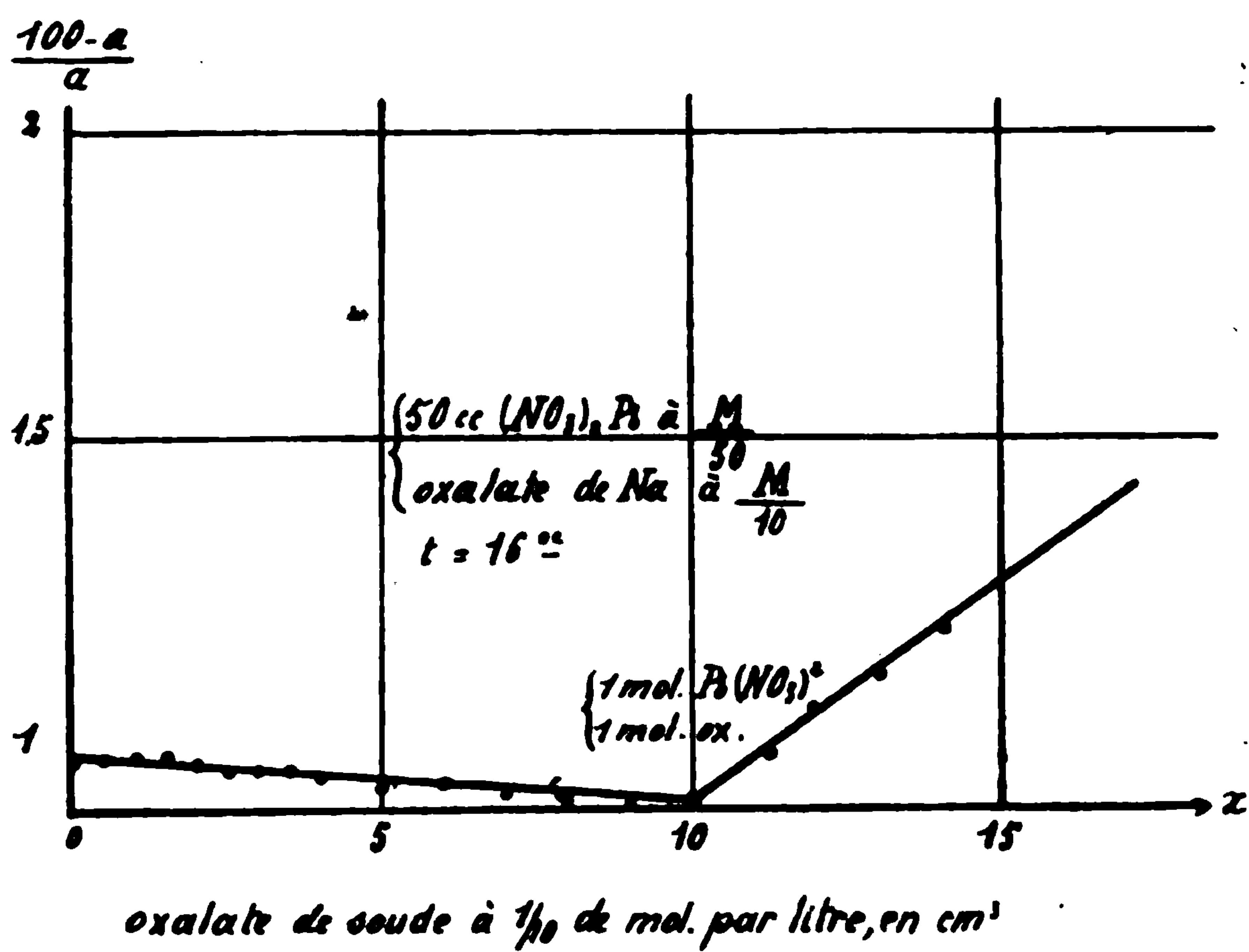
$y = \frac{100 - a}{a}$	$C^2O^4Na^2$ à 1/10 mol. par litre en cc.	$y = \frac{100 - a}{a}$	$C^2O^4Na^2$ à 1/10 mol. par litre en cc.	$y = \frac{100 - a}{a}$	$C^2O^4Na^2$ à 1/10 mol. par litre en cc.
1,02	0	1,04	5,5	1,80	11,0
1,02	0,5	1,11	6,0	1,87	11,5
1,02	1,0	1,19	6,5	1,94	12,0
1,02	1,5	1,26	7,0	2,00	12,5
1,02	2,0	1,33	7,5	2,06	13,0
1,01	2,5	1,40	8,0	2,12	13,5
1,01	3,0	1,47	8,5	2,16	14,0
1,01	3,5	1,55	9,0	2,27	14,5
1,01	4,0	1,61	9,5	2,30	15,0
1,00	4,5	1,67	10,0	2,40	16,0
1,01	5,0	1,75	10,5		



Courbe 6.

Les expériences précédentes ont été étendues an nitrate de plomb. Contrairement à ce qui a lieu pour les sels halogénés, le nitrate ne donne que de l'oxalate de plomb. Nous avons fait agir sur 50 cc. de nitrate de plomb à 1/50 mol. par litre l'oxalate de sodium à 1/10 mol. par litre à la température de 16°. L'équilibre est atteint immédiatement.

$y = \frac{100-a}{a}$	$C^2O^4Na^2$ à 1/10 mol. par litre en cc.	$y = \frac{100-a}{a}$	$C^2O^4Na^2$ à 1/10 mol. par litre en cc.	$y = \frac{100-a}{a}$	$C^2O^4Na^2$ à 1/10 mol. par litre en cc.
0,99	0	0,96	3,5	0,91	9,0
0,98	0,5	0,94	4,0	0,91	10,0
0,98	1,0	0,94	5,0	0,99	11,0
0,97	1,5	0,94	6,0	1,06	12,0
0,97	2,0	0,92	7,0	1,12	13,0
0,96	2,5	0,91	8,0	1,19	14,0
0,96	3,0				



Courbe 7.

Action de l'acide oxalique sur les sels de plomb en solution aqueuse.

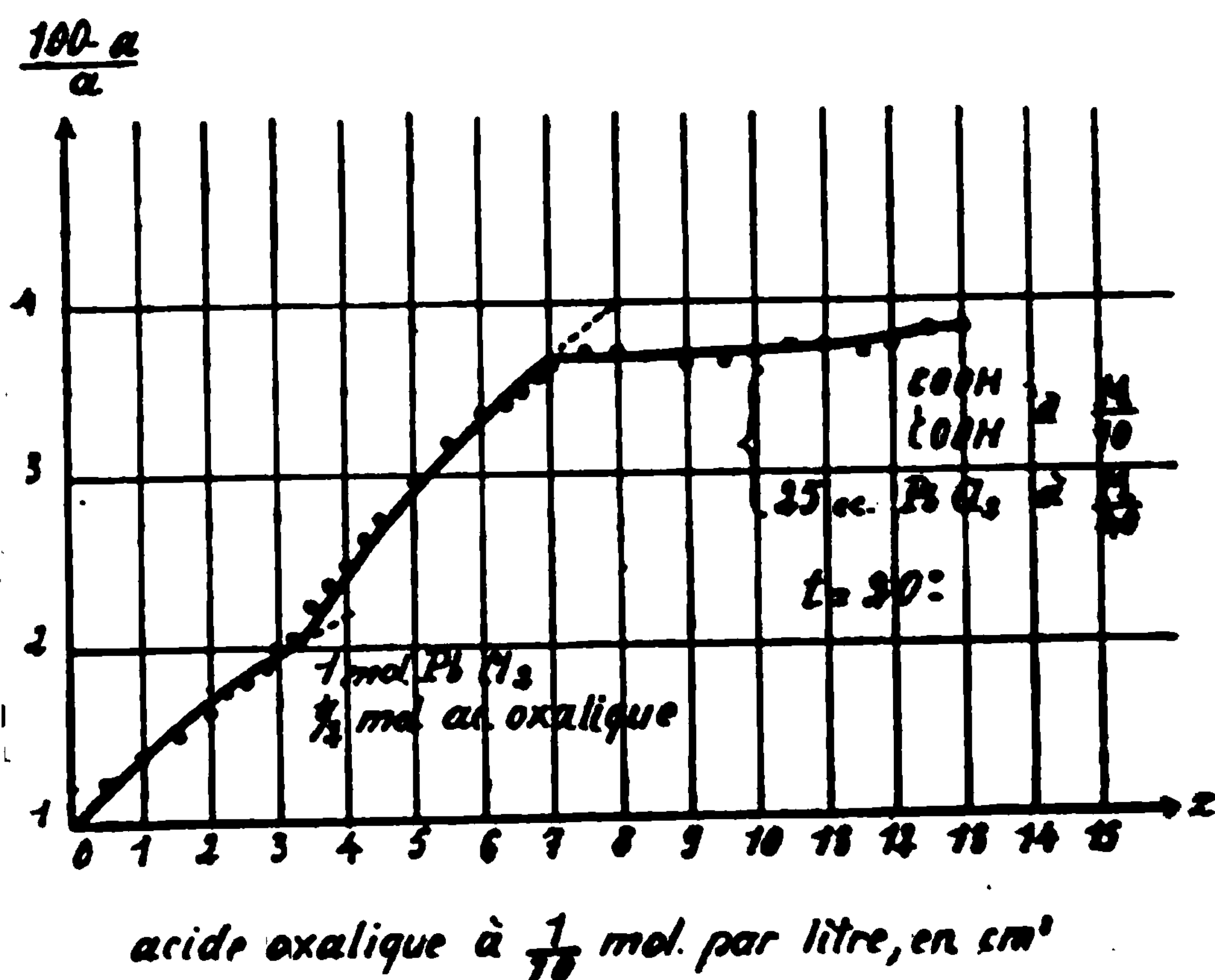
En remplaçant les oxalates alcalins par l'acide oxalique, on constate que la réaction se fait immédiatement.

Nous avons pu isoler les sels correspondants aux oxalates.

Action de l'acide oxalique sur le chlorure de plomb en solution aqueuse.

Avec le chlorure de plomb l'acide oxalique donne du chlorooxalate de plomb $(PbCl)^2C^2O^4$ comme le montre la courbe. La réaction est quantitative. Ensuite l'addition d'acide oxalique provoque la transformation du chlorooxalate en oxalate de plomb. 25 cc. de chlorure de plomb à 1/40 mol. par litre ont été traités par l'acide oxalique à 1/10 mol. par litre à la température de 20°.

$y = \frac{100 - a}{a}$	$C^2O^4H^2$ à 1/10 mol. par litre en cc.	$y = \frac{100 - a}{a}$	$C^2O^4H^2$ à 1/10 mol. par litre en cc.	$y = \frac{100 - a}{a}$	$C^2O^4H^2$ à 1/10 mol. par litre en cc.
0,95	0	2,33	3,75	3,71	7,5
1,20	0,5	2,46	4,0	3,71	8,0
1,35	1,0	2,60	4,25	3,65	8,5
1,50	1,5	2,71	4,50	3,63	9,0
1,63	2,0	2,93	5,0	3,65	9,5
1,71	2,25	3,14	5,5	3,67	10
1,81	2,50	3,32	6,0	3,71	10,5
1,87	2,75	3,42	6,25	3,71	11
1,97	3,00	3,52	6,5	3,71	11,5
2,04	3,25	3,54	6,75	3,78	12
2,24	3,5	3,65	7,0	3,80	12,5

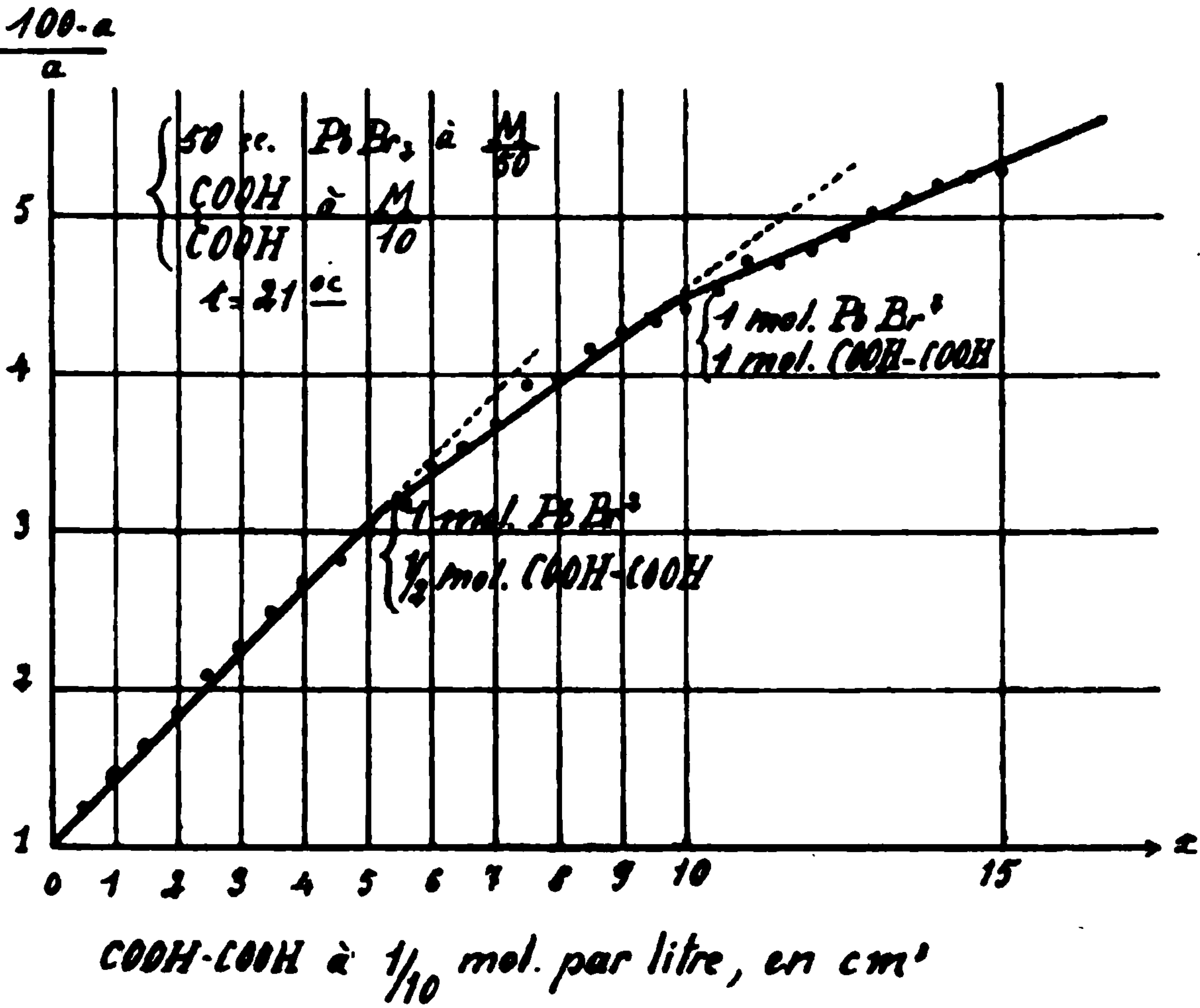


Courbe 8.

Action de l'acide oxalique sur le bromure de plomb en solution aqueuse.

Les mêmes phénomènes ont été enregistrés pour le bromure de plomb : formation de bromooxalate $(PbBr)^2C^2O^4$ (première branche de courbe) ; transformation de bromooxalate en oxalate (deuxième branche de courbe) ; dépôt d'oxalate de plomb (troisième branche). Nous avons pris 50 cc. de bromure de plomb à 1/50 mol. par litre et l'acide oxalique à 1/10 mol. par litre à la température de 21°.

$y = \frac{100-a}{a}$	$C^2O^4H^2$ à 1/10 mol. par litre en cc.	$y = \frac{100-a}{a}$	$C^2O^4H^2$ à 1/10 mol. par litre en cc.	$y = \frac{100-a}{a}$	$C^2O^4H^2$ à 1/10 mol. par litre en cc.
1,00	0	2,98	5,0	4,55	10,5
1,13	0,25	3,16	5,5	4,70	11,0
1,24	0,50	3,39	6,0	4,75	11,5
1,45	1,0	3,52	6,5	4,82	12,0
1,62	1,5	3,66	7,0	4,92	12,5
1,82	2,0	3,90	7,5	4,98	13,0
2,08	2,5	3,95	8,0	5,10	13,5
2,22	3,0	4,15	8,5	5,21	14,0
2,45	3,5	4,24	9,0	5,25	14,5
2,64	4,0	3,38	9,5	5,33	15,0
2,83	4,5	4,47	10,0		



Courbe 9.

N° 127. — Etude aux rayons X de quelques sels de plomb; par M. MATHIEU.

(27.7.1929.)

Une question intéressante à étudier est celle qui touche à ce qu'on peut appeler le « degré de dissimulation » d'un élément dans une combinaison.

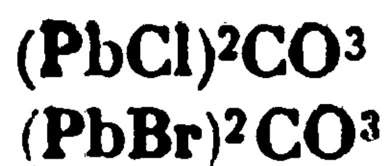
L'action des réactifs caractéristiques, et les propriétés physiques de cet élément, donnent une indication. Dans certains cas, celui du fer par exemple, il semble qu'une dissimulation des propriétés magnétiques va de pair avec la dissimulation de l'élément aux réactifs dits plus ou moins énergiques. Ces propriétés magnétiques sont d'autant plus intéressantes à considérer qu'elles peuvent se conserver à l'état cristallin (1).

Sauf ce cas d'éléments dont les propriétés magnétiques sont très marquées, la dissimulation dans des ions complexes nous échappe complètement quand l'élément considéré entre dans une combinaison insoluble.

Tel est le cas du plomb qui donne des chloro-carbonates, des chloro-oxalates, etc..., tous pratiquement insolubles.

Mme Demassieux, qui a étudié, d'un point de vue chimique, ces combinaisons a eu la complaisance de me prêter les poudres cristallines qu'elle a obtenues, et avec les rayons X j'ai fait les clichés présentés avec cette note (2).

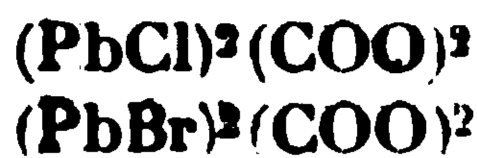
Si on compare les photogrammes donnés par le chlorure et le bromure de plomb, on voit dès le premier coup d'œil la différence qui existe entre les dimensions de la maille, différence qui provient de la substitution du brome au chlore; tandis que si l'on compare les photogrammes donnés par les composés :



$$(PbCl)^2CO^3$$
$$(PbBr)^2CO^3$$

on voit que la substitution du Br au Cl ne donne pas un changement de dimension sensible à la maille. Seuls les rapports d'intensités des raies sont changés.

On a le même résultat avec :



$$(PbCl)^2(COO)^2$$
$$(PbBr)^2(COO)^2$$

Je cherche à poursuivre l'étude de cette série afin de mettre au point l'influence du changement du radical acide organique.

Ces résultats sont-ils suffisants pour affirmer que le plomb entre

SELS DE PLOMB ÉTUDIÉS PAR Mme DEMASSIEUX ET M. MATHIEU

PLANCHE I

$PbCl_2$

$PbBr_2$

PbI_2

PLANCHE II

PHOSGÉNITE

$(PbCl)_2CO_3$

$(PbBr)_2CO_3$

$(PbI)_2CO_3$

b O6

Entre les deux arêtes il y a la différence :

$$\delta_a = 0,15$$

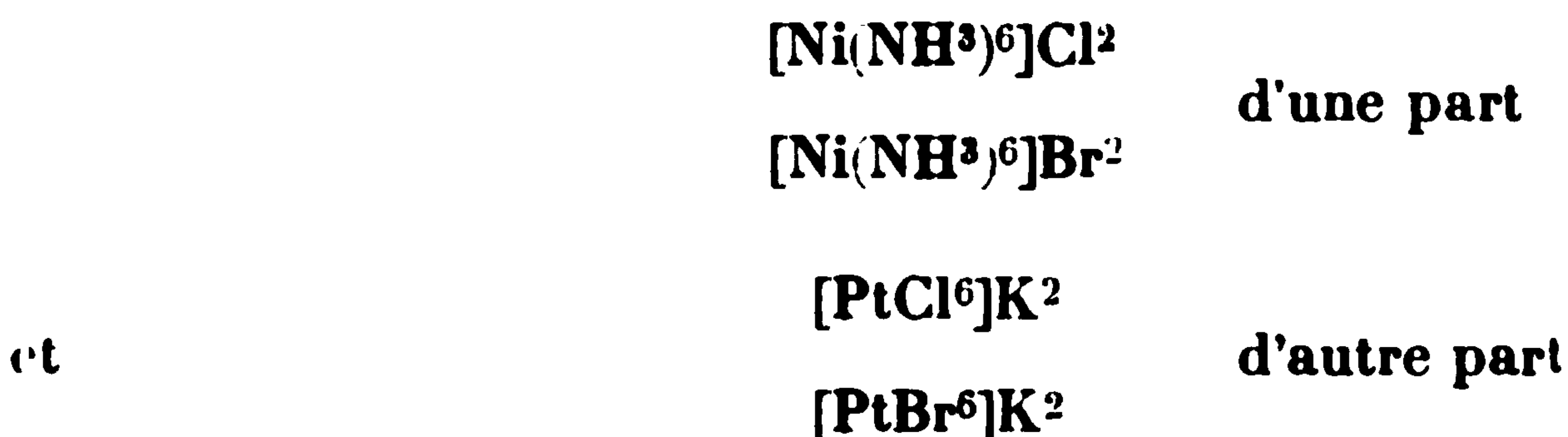
et la différence de volume moléculaire ramenée au volume contenant 4 atomes d'halogène est :

$\Delta V(4) = 20$ seulement, c'est-à-dire notablement moindre que dans le cas des sels simples.

On sait d'autre part que la maille de ClO^3Na est à peu près celle de ClNa. Ces deux composés peuvent être dits isostructuraux.

Il suffit de faire subir aux atomes de K et aux groupes (ClO^3 une petite translation les amenant aux sommets du cube élémentaire pour retrouver la maille du type chlorure de sodium.

Uue obseravtion analogue peut être faite sur les composés isotectoniques, c'est-à-dire de même système cristallin et de même structure interne et ayant la même distribution relative des atomes :



$[Ni(NH^3)^6]Cl^2$
$[Ni(NH^3)^6]Br^2$ **d'une part**

et $[PtCl^6]K^2$
$[PtBr^6]K^2$ **d'autre part**

Dans le tableau qui suit on trouvera les constantes cristallographiques des cristaux cubiques que donnent ces composés :

Si on appelle, ici encore $\Delta V(4)$ la variation de volume ramenée au volume contenant 4 atomes d'halogène, on a pour les sels de nickel :

$$\Delta V\ (4) = 62$$

et pour les sels de platine :

$$\Delta V\ (4) = 33$$

On peut considérer de nombreux autres exemples parmi lesquels ont été choisis ceux qui figurent dans le tableau suivant :

a **désigne les paramètres de la maille cristalline.**

δ_a est la différence entre les paramètres relatifs respectivement au composé bromé et au composé chloré.

n = nombre de molécules dans la maille élémentaire.

ν = nombre d'atomes d'halogène dans cette maille.

V = volume de la cellule cristalline.

ΔV = différence entre les volumes relatifs respectivement au composé bromé et au composé chloré.

ΔV (4) = différence de volume rapportée à 4 atomes d'halogène.

Référ.	Substance	a	δa	n	ν	V	ΔV	ΔV (4)
(3)	NaCl	5,628	0,322	4	4	178,30		32,3
(3)	NaBr	5,95		4	4	210,63		
(3)	CsCl	4,12	0,18	1	1	65,27	14,24	57
(3)	CsBr	4,30		1	1	79,51		
(3)	$(NH^4)Cl$	3,86	0,21	1	1	57,51	10,21	41
(3)	$(NH^4)Br$	4,07		1	1	67,42		
(4)	$N(CH^3)^4Cl$	3,86 5,374		2	2	309,4	17,4	35
(4)	$N(CH^3)^4Br$	7,708 5,501		2	2	326,8		
(3)	ClO^3Na	6,55	0,15	4	4	282,3	20	20
(3)	BrO^3Na	6,71		4	4	303,1		
(5)	C^6Cl^6			4	24	746,3	121,6	20
(5)	C^6Br^6			4	24	867,9		
(3)	$(Ni(NH^3)^6Cl^2$	10,09	0,39	4	8	1027,16	124	62
(3)	$(Ni(NH^3)^6Br^2$	10,48		4	8	1151,02		
(6)	$(PtCl^6)K^2$	9,7	0,67	4	24	913	202	33
(7)	$(PtBr^6)K^2$	10,37		4	24	1115		
(8)	$PbCl^2$	4,49 7,66 9,15		4	8	214,7	41	20
(8)	$PbBr^2$	4,70 7,99 9,47		4	8	355,7		

Des remarques analogues peuvent être faites sur des permutations entre métaux. Par exemple tous les oxydes spinelles contenant Zn et Co ont tous, deux à deux, pratiquement les mêmes paramètres, alors que entre CoF^2 et ZnF^2 on a une différence de volume de 15,6 si on ramène à 4 atomes de métal cette variation de volume.

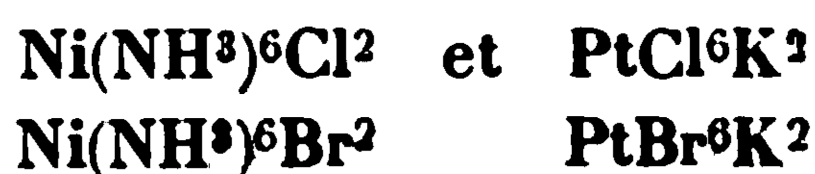
Référ.	Substance	a	n	ν	V	ΔV	ΔV (4)
(9)	CoF^2	4,695 3,193	2	2	703,8	7,8	15,6
(9)	ZnF^2	4,715 3,131	2	2	696		
(10)	ZnO^4Al^2	8,099	8	8	531,2	7,7	3,8
(10)	CoO^4Al^2	8,059	8	8	523,5		
(10)	ZnO^4Fe^2	Sont pratiquement égaux					
(10)	CoO^4Fe^2						
(10)	ZnO^4Cr^2		—		—		
(10)	CoO^4Cr^2						

Il n'est de même trouvé aucune différence entre ZnO^4Co^2 et CoO^4CO^2 (11)

Le tableau montre que pour comparer les effets de la substitution du brome au chlore dans différents composés, on ne peut pas se contenter de comparer les différences de paramètres, ces paramètres cristallins n'étant que des grandeurs géométriques qui sont caractéristiques d'une période de translation; dans la maille, définie comme unité de structure, peuvent se trouver plus ou moins de molécules, celles-ci peuvent être empaquetées d'une manière plus au moins compacte. C'est pourquoi on a, dans tous les cas, calculé les variations de volume ΔV (4) rapportées toujours au même nombre d'atomes d'halogène.

Cette différence de volume paraît être du même ordre de grandeur lorsqu'on a affaire à des paquetages de même type. Par exemple NaCl, NaBr, et les sels analogues de potassium ont leurs atomes d'halogènes empaquetés suivant le mode cubique à faces centrées. CsCl, $(NH^4)Cl$, et les composés bromés correspondants ont leurs atomes électro-négatifs empaquetés suivant le mode cubique simple, c'est-à-dire d'une façon moins compacte.

Dans les composés du platine et du nickel, la comparaison, pour être intéressante, doit être faite ainsi que nous l'avons faite entre les composés isotectoniques :



$Ni(NH^3)^6Cl^2$ et $PtCl^6K^2$
$Ni(NH^3)^6Br^2$ $PtBr^6K^2$

et alors, dans ce cas, on voit que la variation de volume relative est, dans les composés où l'halogène est ion, double de ce qu'elle est dans les éomposés où l'halogène est dissimulé dans un complexe.

Il est à remarquer d'ailleurs que ces conclusions, tirées des considérations de volumes de mailles cristallines, pouvaient être déduites des volumes moléculaires. Le volume atomique, considéré comme fonction essentielle du mode de liaison de l'atome, a été étudié déjà par le professeur Niggli (12).

D'autre part, le professeur Goldschmidt a cherché comment pouvait varier le rayon atomique en fonction de ce qu'il appelle le « nombre de coordination » (13). Cet auteur appelle « nombre de coordination » d'un atome A dans un cristal, le nombre d'atomes B qui l'entourent immédiatement. Na dans NaCl a pour nombre de coordination 6 ; de même le platine dans le sel $PtCl^6K$. Le métal Cs a un nombre de coordination égale à 8 dans le chlorure de césium.

Cet exposé, dans lequel il n'est tenu compte que des variations de volumes moléculaires, ne peut guère conduire à une règle précise relative à l'encombrement propre d'atomes analogues. La considération du mode d'empaquetage, en particulier, nous semble un gros facteur, et la considération des volumes des mailles cristallines, plutôt que le volume atomique seul, nous a révélé ce facteur avec une certaine netteté.

La règle que l'on pourrait formuler est celle-ci :

« *L'isomorphisme est plus serré entre sels dans lesquels l'élément substitué entre dans un groupe complexe que entre composés dans lesquels l'élément substitué joue le rôle d'ion.* »

Par les considérations de volumes des mailles cristallines, cette règle n'est établie qu'avec une grossière approximation. Pour l'établir d'une façon plus précise, il faudrait aller jusqu'aux dimensions absolues des atomes dans la cellule cristalline, c'est-à-dire, étant données nos connaissances actuelles, plus loin encore que la détermination complète de la structure cristalline. Or, même pour cette détermination, dans de nombreux cas, il y a plus d'inconnues que d'équations.

Cependant lorsque des clichés se présentent comme ceux des sels de plomb actuels, le changement d'halogène a beaucoup moins d'influence dans le cas des bromo- et chloro-carbonates et oxalates, que dans le cas des sels simples.

Il n'y a pas de ressemblances apparentes entre l'iodocarbonate et les deux autres composés halogénés. On remarque seulement des petits paquets de raies qui correspondent, sans grand déplacement vers la droite ou vers la gauche, avec les raies donnés par les sels chloro et bromo.

Cette remarque sera développée dans un travail ultérieur qui groupera d'autres exemples de ce genre.

L'iodo-carbonate a d'ailleurs donné lieu à une remarque intéressante. Par broyage, ce sel légèrement jaunâtre se transforme eu iodure de plomb nettement jaune. J'ai dû prendre le cliché de rayons X avec l'iodo-carbonate déposé en poudre très menue.

Le chloro-succinate présente un phénomène de même nature, mais une étude plus poussée de ce corps et de ses transforma-

tions se poursuit parallèlement à des recherches d'ordre chimique de Mme Demassieux.

J'adresse à la Fondation scientifique Ed. de Rothschild mes remerciements pour l'aide matérielle qu'elle m'a donnée.

Travail du Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences de l'Université de Paris.

BIBLIOGRAPHIE

1. Pascal, *Ann. Ch. Phys.*, 1909, 8e S. t. XVI, p. 531.
Mme Cotton, *Ann. Chimie*, 1925, 10e S. t. IV.
2. Mme Demassieux, *C. R.*, 1929, t. **189**, p. 333 et 428.
3. Wyckoff*, The structure of Crystals, 1924.
4. Vegard et Sollessnes, *Phil. Mag.*, 1927 (7), t. **4**, p. 985 voir note).
5. K. Yardley, *Proc. Roy. Soc. London*, 1928 (7), t. **116**, p. 419.
6. P. Stoll, *Thèse*, Zurich, 1926.
Verveel Fredericksb, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1928, t. **47**, p. 904.
7. Mathieu, *C. R.*, 1929, t. **188**, p. 1611.
8. N. Braeken, L. Haray, *Z. für Kryst.*, 1928, t. **66**, p. 123.
9. Ferrari, *R. C, Ac. Lincei*, 1926, t. **6**, III.
10. Swen Holgerson, *Acta Reg. Soc. Phys. Lund*, N. F. **38**, Nr. 9.
11. G. Natta, M. Strada, *Rend. C. Ac. Lincei*, 1928 (6), VII. 1024.
12. Niggli, *Z. für Kryst*, 1925, t. **56**, p. 12 et 167.
13. Goldschmidt, *Geoch. Vert. der Elemente Skrifter N. Vid. Ak. Oslo*, 1923 à 1928.
W. Zachariassen, *Skrifter. N. Vid. Ak. Oslo*, 1928.

* Autre travail de Wyckoff sur le même sujet : Wyckoff, *Z. für Kryst.*, 1928, t. 67, p. 91. D'après les nombres de Wyckoff le composé bromé a un volume très légèrement inférieur à celui du composé chloré ce qui ne se rencontre jamais.

N° 128. — Étude de la dissociation des composés $HgBr^2.2NH^3$ et $HgCl^2.2NH^3$; par M. FRANÇOIS.

(7.10.1929.)

Dans un précédent article, nous avons établi que le bromure mercurique sec fixe le gaz ammoniac à froid pour donner un composé de formule $HgBr^2.2NH^3$ et que le chlorure mercurique se comporte de même en donnant le composé $HgCl^2.2NH^3$ (1). Ce mode de formation pourrait suffire pour affirmer que les deux composés formés sont des combinaisons moléculaires du sel mercurique et de gaz ammoniac ; mais la démonstration sera plus complète encore et en quelque sorte inattaquable s'il est démontré que les

(1) *Bulletin de la Société chimique* (4), 1919, t. 45, p. 616.

deux composés possèdent une tension de dissociation notable, les ramenant, sous l'influence d'une élévation modérée de la température, à leurs constituants : le bromure ou le chlorure mercurique et le gaz ammoniac.

Les deux composés étudiés devraient être du même type que le chlorure d'argent ammoniacal préparé par Isambert et obtenu dans les mêmes conditions et devraient se comporter de même en fournissant, quand on les chauffe, du gaz ammoniac dont la tension croît avec la température. Dans le cas du chlorure d'argent ammoniacal $AgCl.3NH^3$, la tension est constante pour une température donnée et se rétablit rapidement après que l'on a enlevé du gaz ammoniac au moyen d'une trompe ou d'une pompe à mercure. Mais, en plus, on observe successivement deux séries de valeurs de ces tensions de dissociation, l'une qui correspond à la décomposition de $AgCl.3NH^3$ en gaz ammoniac et $AgCl.3/2NH^3$, l'autre qui apparaît quand on a enlevé au moyen de la pompe assez de gaz ammoniac et qui correspond à la décomposition de $AgCl.3/2NH^3$ en gaz ammoniac et chlorure d'argent. Evidemment $AgCl.3/2NH^3$ peut s'écrire $2AgCl.3NH^3$.

En un mot, l'étude de la dissociation des composés $HgBr^2.NH^3$ et $HgCl^2.2NH^3$ devrait montrer que ces composés se comportent comme le chlorure d'argent ammoniacal, sont du même type que lui et sont des composés d'addition. Eventuellement, si l'on constatait l'existence de plusieurs séries de tensions de dissociation, cela indiquerait l'existence de composés intermédiaires entre $HgBr^2$ et $HgBr^2.2NH^3$ et entre $HgCl^2$ et $HgCl^2.2NH^3$.

Je me suis livré à cette étude.

Appareil.

L'appareil utilisé pour la mesure des tensions se compose d'un matras en pyrex épais, de la forme des matras de Kjeldahl, dans lequel on place la matière à étudier. Le col de ce matras est étiré de façon à y faire naître une série de gorges et relié par un tube en plomb flexible à un tube en verre en forme de T, solidement fixé sur un bâti en bois. Le matras plonge dans un bain d'huile muni d'un régulateur. Par sa droite, le tube en T communique avec un manomètre à siphon de $1^m,30$ de haut ; par sa gauche avec une pompe à mercure par l'intermédiaire d'un tube de sûreté qui permet d'éviter les rentrées d'air. Cet appareil de sûreté consiste en un tube de verre épais, semi-capillaire, plongeant de 3 millimètres dans du mercure contenu dans une fiole à filtration dans le vide. Le tube capillaire traverse le bouchon de la fiole qui est reliée par sa tubulure latérale à la pompe à mercure ne contenant pas d'acide sulfurique dans son réservoir. Il est évident que tous les joints ont été recouverts de mastic Golaz et que l'on a vérifié que l'appareil tenait le vide pendant un temps indéfini.

Si à un moment donné, il vient à se produire une fuite importante du côté de la pompe et dès lors une pression de ce côté, le mercure monte dans le tube capillaire, mais sans en découvrir l'orifice inférieur ; il ne peut monter au delà de 760 millimètres et

l'air ne peut rentrer dans l'appareil. Dans le cas contraire, si, par échauffement, on a produit dans l'appareil du gaz ammoniac à une pression supérieure à 3 millimètres de mercure et que l'on fasse fonctionner la pompe, le gaz passera en traversant la faible couche de mercure. Les extractions seront, de ce fait, limitées à une pression de 3 millimètres, mais c'est également là la limite d'action de la pompe fonctionnant avec du gaz ammoniac.

Toutes les lectures ont été faites au moyen du cathétomètre par rapport à un baromètre voisin.

Dissociation du composé $HgBr^2.2NH^3$.

L'appareil étant ainsi établi et vérifié étanche, on a commencé par le vider d'air en faisant fonctionner la pompe, puis on a chauffé le matras à 100°, ce qui a donné naissance à du gaz ammoniac; on a extrait de celui-ci, en plusieurs fois, environ 100 cc., qui ont entraîné les dernières traces d'air restant. A ce moment, l'appareil, ne pouvant plus contenir que du gaz ammoniac, est prêt pour les déterminations.

Le matras, préalablement taré, contenait 53gr,42 du composé $HgBr^2.2NH^3$ préparé par action du gaz ammoniac sur le bromure mercurique sec à froid. Cette quantité doit contenir environ 6 litres de gaz ammoniac combiné. Le matras ayant été refroidi à 25°, les tensions de dissociation ont été mesurées de 25° en 25°, en laissant en général une journée entre deux déterminations et sans faire de nouvelles extractions de gaz ammoniac par la pompe.

Les tensions de dissociation observées sont très faibles jusqu'à 100°, mais croissant très rapidement ensuite. Pour $HgBr^2.2NH^3$, la tension est de 3mm,7 à 25°; elle est de 731mm,1 à 184° et atteint la pression atmosphérique vers 186°.

On a observé qu'au cours des refroidissements qui séparaient chacune des mesures, le gaz ammoniac était très rapidement réabsorbé par la matière contenue dans le matras et que la tension reprenait la valeur de 3mm,7 pour la température de 25°. Il en était de même si l'on produisait les refroidissements par paliers; on retrouvait les tensions observées en température ascendante.

Portant le matras à 150°, température pour laquelle la tension est de 130 millimètres, nous avons fait à la pompe des extractions nombreuses de gaz ammoniac, par 150 cc. environ chaque fois. Nous avons constaté qu'après ces extractions les tensions ont repris les valeurs qui avaient été observées primitivement et il en a été ainsi jusqu'à ce que nous ayions extrait environ 5 litres de gaz ammoniac.

D'ailleurs nous avons constaté que le gaz extrait était bien du gaz ammoniac, qu'il était complètement absorbable par l'eau et ne contenait pas trace d'azote.

Nous avons alors mis fin à l'expérience, estimant qu'elle avait donné tout ce qu'elle pouvait donner. Elle a montré que le composé $HgBr^2.2NH^3$ se dissocie comme le chlorure d'argent ammoniacal d'Isambert en fournissant du gaz ammoniac pur et que, dès lors, ce composé $HgBr^2.2NH^3$ est une combinaison moléculaire. Mais,

elle ne permet pas de supposer l'existence de composés compris entre $HgBr^2$ et $HgBr^2.2NH^3$, composés, qui, s'ils existaient, auraient une tension de dissociation plus faible.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Dissociation du composé $HgBr^2.2NH^3$

Température	Tension en millimètres de mercure	Température	Tension en millimètres de mercure
25°	3.7	124°	33.7
60	5.5	150	130.0
77	7.2	176	498.7
100	12.7	184	731.1

Dissociation du composé $HgCl^2.2NH^3$.

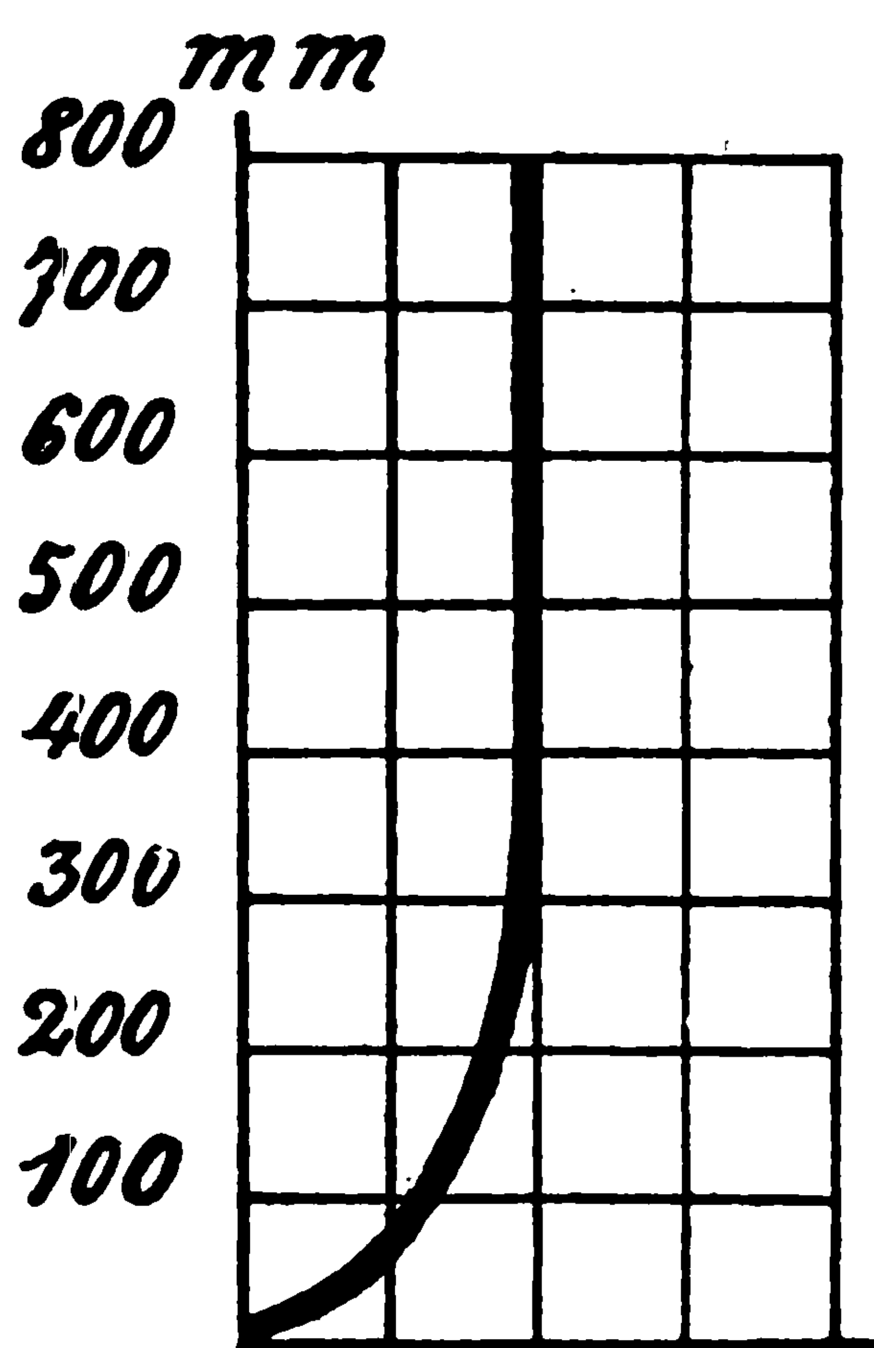
Nous avons procédé ensuite à l'étude de la dissociation du composé $HgCl^2.2NH^3$. La méthode employée a été exactement la même. Les résultats obtenus sont comparables avec cette nuance seulement que les tensions de dissociation sont encore plus faibles et que la pression de 760 millimètres n'est atteinte qu'à 239°.

Il a été vérifié que le gaz extrait était toujours du gaz ammoniac pur, exempt d'azote.

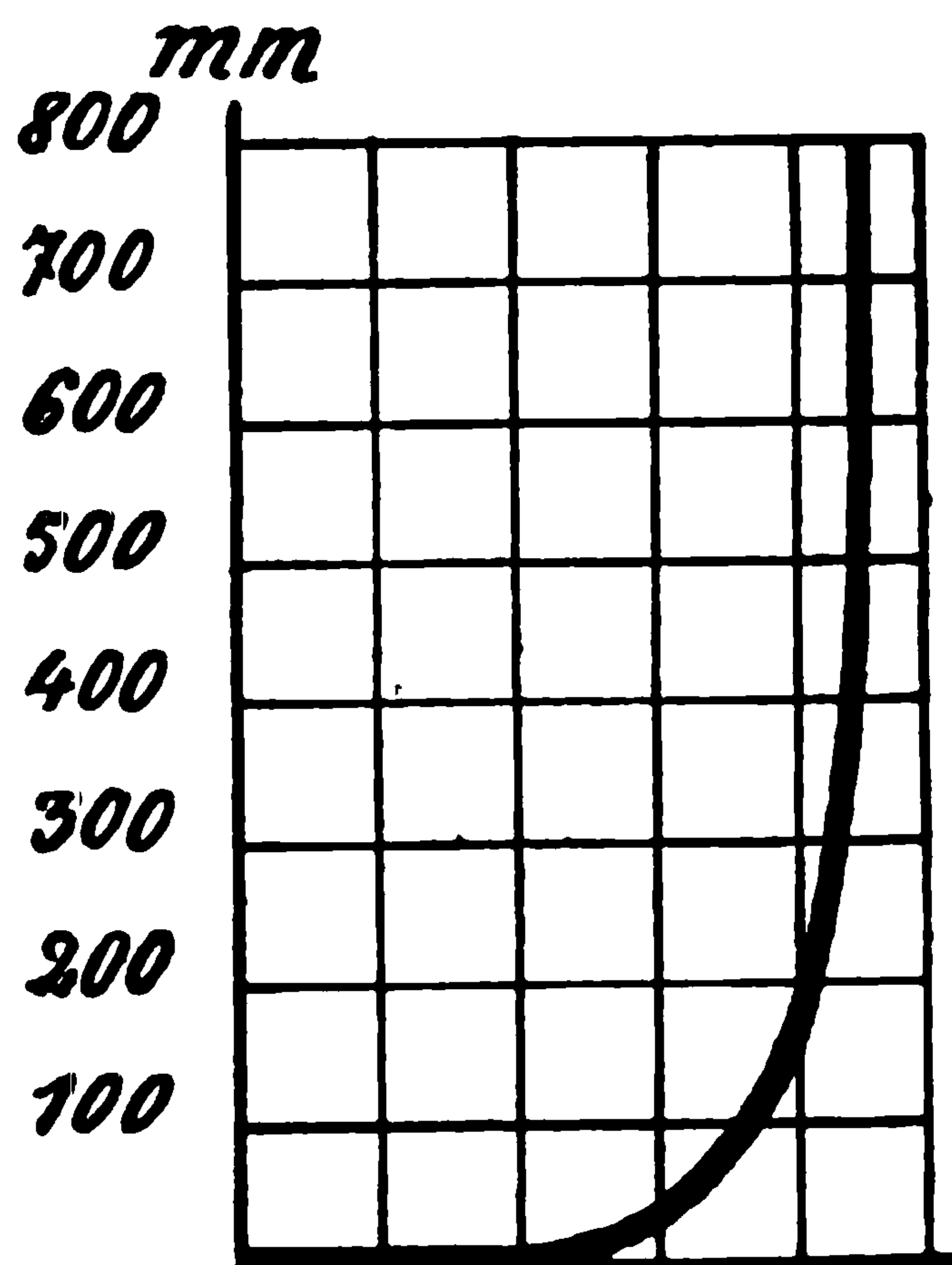
Dissociation du composé $HgCl^2.2NH^3$

Température	Tension en millimètres de mercure	Température	Tension en millimètres de mercure
25°	1.9	175°	38.4
50	2.4	200	147.1
75	2.7	210	280.8
100	4.1	220	423.7
725	6.1	225	532.4
150	14.6	239	760.0

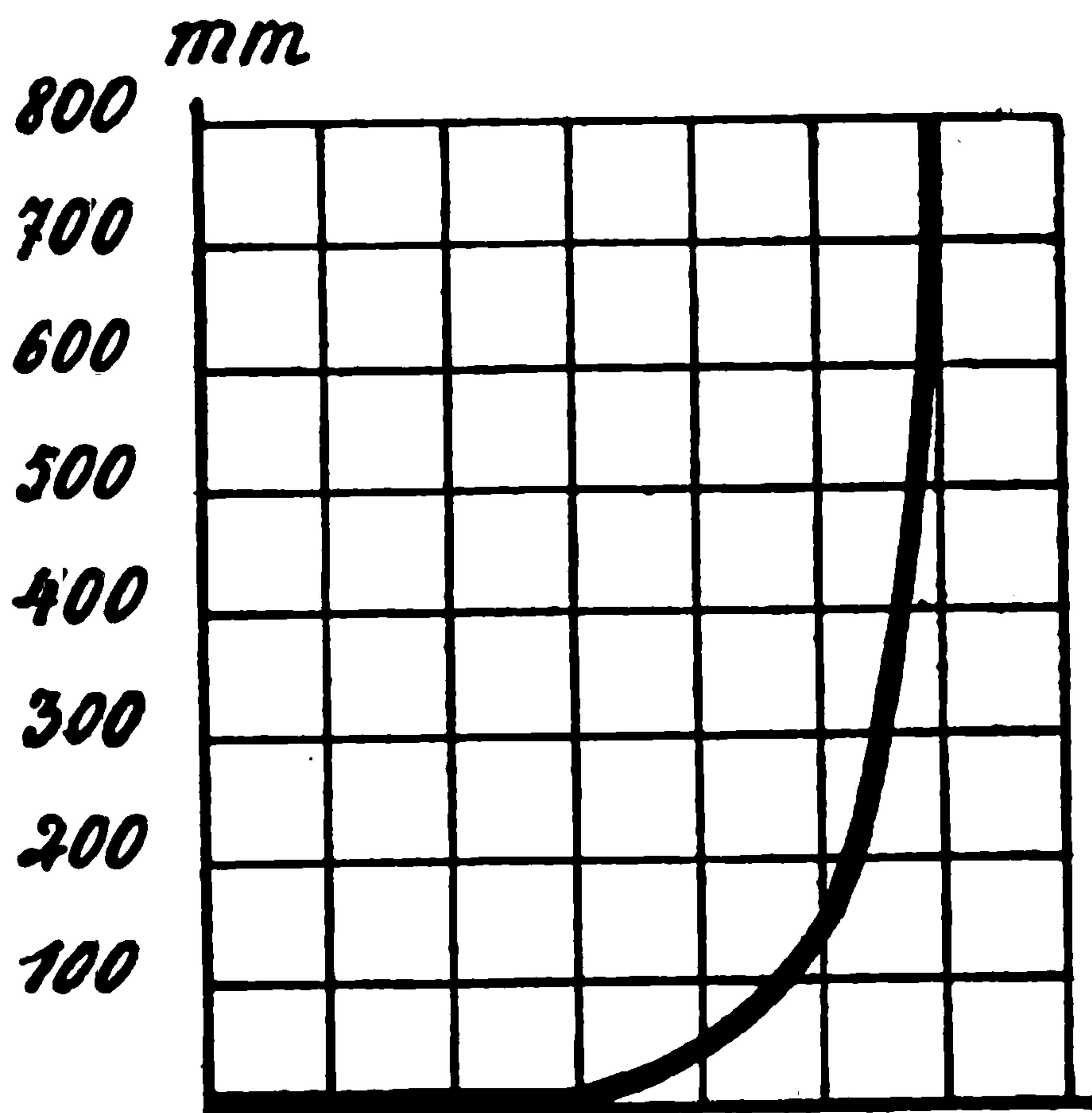
L'ensemble de ces résultats est représenté par les courbes suivantes dans lesquelles les températures sont portées en abscisses et les pressions en ordonnées. Nous avons cru devoir y joindre la courbe qui représente la décomposition du composé $HgI^2.2NH^3$ de façon à permettre une comparaison entre les combinaisons ammoniacales de HgI^2, $HgBr^2$ et $HgCl^2$.



$HgI^2 . 2NH^3$



$HgBr^2 . 2NH^3$



$HgCl^2 . 2NH^3$

Conclusions.

Cette étude établit nettement une similitude de propriétés chimiques entre le chorure, le bromure et l'iodure mercurique.

Ces trois sels halogénés du mercure absorbent deux molécules de gaz ammoniac à froid pour donner des composés de la forme $HgX^2 . 2NH^3$, La rapidité d'absorption du gaz ammoniac, qui tient

uniquement à la structure physique des sels mercuriques, va en décroissant de l'iodure au chlorure, mais n'est pas à considérer au point de vue chimique.

Les composés ammoniacaux formés se décomposent sous l'action de la chaleur en régénérant le sel halogéné du mercure et du gaz ammoniac. L'examen des tensions du gaz ammoniac dans la dissociation de ces composés ammoniacaux indique que le composé le plus stable est $HgCl^2.2NH^3$; viennent ensuite $HgBr^2.2NH^3$ et $HgI^2.2NH^3$.

Cette étude établit donc d'une façon indiscutable que $HgCl^2.2NH^3$, $HgBr^2.2NH^3$ et $HgI^2.2NH^3$ sont des combinaisons moléculaires des sels mercuriques et du gaz ammoniac, en tout comparables au chlorure d'argent ammoniacal d'Isambert et ne sauraient en aucune façon s'écrire suivant la notation de Pesci :


$Hg^2NCl . 3NH^4Cl$


$Hg^2NBr . 3NH^4Br$


$Hg^2NI . 3NH^4I$

Par ailleurs, il s'établit des différences d'ordre pratique entre ces composés. C'est ainsi que $HgI^2.2NH^3$ ne pouvait être manipulé à l'air libre, puisqu'il perdait rapidement son gaz ammoniac, tandis que $HgBr^2.2NH^3$ et $HgCl^2.2NH^3$, en raison de leur très faible tension de dissociation à la température ordinaire, peuvent être manipulés à l'air libre et pesés sans perdre de leur poids. Ils ont, en un mot, à la température ordinaire, une stabilité qui a pu induire les chimistes en erreur sur leur véritable nature.

Il n'apparaît pas qu'il existe pour les chlorures et bromures de composés de la même formule que $3HgI^2.4NH^3$.

N° 129. — Des combinaisons solides des aldéhydes avec la mono-chloro-urée; par M. R. OTTENSOOSER.

(1.10.1929).

Dans une précédente communication (I) nous avons décrit brièvement les résultats que nous avons obtenus en transformant divers alcools en aldéhydes par oxydation catalytique sur l'oxyde de zinc, en présence d'air.

Au cours de nos expériences de catalyse, nous avons été frappés de la difficulté qu'on éprouve très souvent à isoler du produit brut de la réaction l'aldéhyde d'une part, et l'alcool non transformé, d'autre part. En effet la présence d'eau empêche l'addition pure et simple de bisulfite de soude, les combinaisons bisulfitiques des aldéhydes étant plus ou moins solubles et l'alcool non transformé étant difficile à récupérer par la suite. Il a donc fallu reprendre à l'éther, évaporer ce dernier et fractionner le mélange d'aldéhyde et d'alcool. Ce mode opératoire est malheureusement mis en défaut

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), t. **41**, p. 324.
(2) A. Béhal et A. Detœuf, *C. R.*, 1911, t. **153**, p. 681.

lorsque la différence entre les points d'ébullition de l'alcool et de l'aldéhyde (ou cétone) correspondant est minime.

Nous souvenant des travaux de MM. Béhal et Detœuf (2) sur la monochloro-urée et de ceux de M. Detœuf (3) sur les combinaisons solides de ce corps avec les aldéhydes, nous avons recherché si ces combinaisons ne pourraient servir d'une façon générale à l'isolement des aldéhydes. Si les résultats que nous avons obtenus n'ont pas été entièrement favorables, nous avons pu néanmoins nous assurer que ces combinaisons se forment même lorsque l'aldéhyde est en très petite quantité dans un milieu aqueux, combinaisons Insolubles qu'on peut, après les avoir recueillies par filtration, hydrolyser au moyen de l'acide sulfurique à 10 0/0. L'aldéhyde initial est immédiatement régénéré. Nous croyons pouvoir recommander cette méthode de caractérisation des aldéhydes en solutions aqueuses très diluées (jusqu'à 1/1.000).

Voici le mode opératoire :

Prendre un poids P grs. d'urée, ajouter $\frac{P}{4}$ grs. d'eau. Faire passer un courant de chlore (en refroidissant le flacon contenant le mélange par une terrine d'eau fraîche) jusqu'à augmentation de $\frac{P}{4}$ grs. Filtrer, ajouter 9 P grs. d'eau. La solution ainsi obtenue qui titre environ 1 0/0 en chlorurée n'a pas besoin d'être purifiée. Il suffit d'en ajouter un léger excès dans la solution aldéhydique pour obtenir un précipité très net après 24 heures d'agitation à l'agitateur mécanique.

Nous nous sommes ensuite efforcés d'élucider la question des formules chimiques que l'on peut attribuer à ces combinaisons. MM. Béhal et Detœuf, au cours d'une communication à la Société Chimique (4) avaient proposé les formules suivantes :


I. R-CH=N-CO-NH-CO-NHCl


II. R-CH=N-CO-NHCl

La formule du type I représente la combinaison entre une molécule d'aldéhyde et une molécule de chlorbiuret, avec élimination d'eau. Le chlorbiuret se forme très probablement en même temps que la monochlorurée au cours de la préparation de celle-ci. La formule du type II représente la combinaison entre une molécule d'aldéhyde et une molécule de monochlorurée avec élimination d'eau.

M. Detœuf, dans sa thèse, a proposé une nouvelle formule générale :


III. R-CH(OH)-NH-CO-NHCl

correspondant à l'addition pure et simple d'une molécule d'aldéhyde et d'une molécule de chloro-urée, sans élimination d'eau.

(3) A. Detœuf, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 31, p. 102, 169, 176.
(4) Béhal et Detœuf, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 9, p. 79

Nous avons entrepris à notre tour une étude approfondie des combinaisons de la chlorurée avec les aldéhydes propionique, butyrique, isobutyrique et isovalérianique, que nous avons appelées pour la commodité du langage : propylchlorurée, N-butylchlorurée, isobutylchlorurée et isoamylchlorurée. La difficulté résidait dans le fait que ces corps sont tous des composés blancs amorphes, insolubles dans l'eau et tous les solvants organiques (sauf l'alcool, qui ne permet pas de les obtenir à l'état cristallisé), par conséquent très difficiles à obtenir à l'état de parfaite pureté.

Voici les formules que nous avons proposées à notre tour, à la suite de très nombreuses analyses, dosages de chlore et d'azote, en concordance suffisante avec les chiffres théoriques :

Propylchlorurée : $CH^3{-}CH^2{-}CH{=}N{-}CO{-}NH{-}CO{-}NHCl$

Point de fusion : 140° (au bain d'acide sulfurique)

n-Butylchlorurée : $CH^3{-}CH^2{-}CH^2{-}CH{=}N{-}CO{-}NHCl$

Point de fusion : 144°

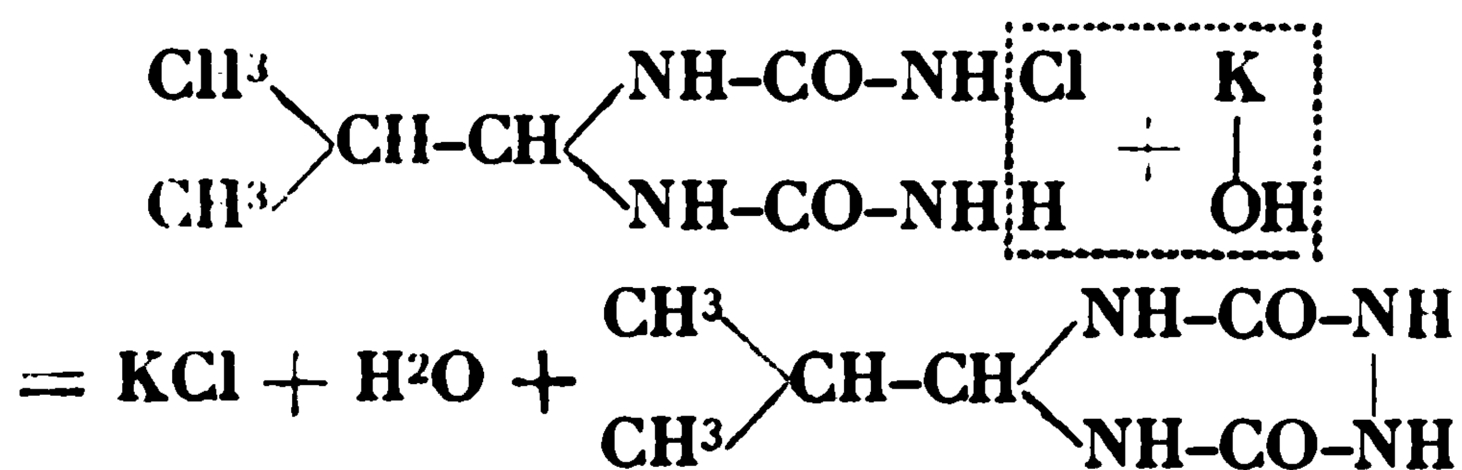
Isobutylchlorurée : $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>CH{-}CH\!\!<\!\!\begin{matrix}NH{-}CO{-}NHCl\\NH{-}CO{-}NH^2\end{matrix}$

Point de fusion : 151°

Isoamylchlorurée : $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>CH{-}CH^2{-}CH{=}N{-}CO{-}NHCl$

Point de fusion : 173°5

On voit donc que ces composés n'ont pas une formule générale, chaque aldéhyde se comportant différemment vis-à-vis de la chlorurée. Le cas de l'isobutyl-chlorurée a été l'objet d'une étude spéciale. Nous avons déterminé sa constitution en préparant un composé cyclique par élimination d'HCl, suivant la formule :



On peut obtenir ce corps cyclique en traitant l'isobutylchlorurée pendant 1/4 d'heure par de la potasse alcoolique à 5 0/0 à commencement d'ébullition, puis en neutralisant exactement l'excès de potasse par de l'acide chlorhydrique concentré, filtrant et évaporant la solution alcoolique dans le vide. Par cristallisation fractionnée on obtient un corps cristallisé blanc, fondant à 229-230° (Bloc Maquenne) et répondant à la formule : $C^6H^{12}O^2N^4$.

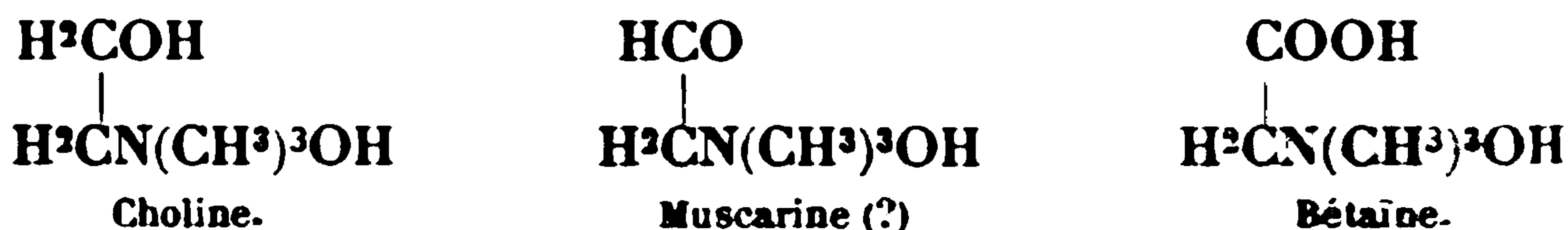
Une réaction de cyclisation semblable n'a pu être obtenue avec aucune autre combinaison des aldéhydes avec la chlorurée, ce qui montre le caractère tout particulier de l'isobutylchlorurée.

(Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie.)

N° 130. — Synthèse de l'aldéhyde-bétaïne (muscarine synthétique?); par R. VOET.

(11.6.1929.)

La muscarine fut isolée de la fausse oronge en 1869 par Schmiedeberg et Koppe (1). En 1875, Schmiedeberg et Harnack (2) en étudièrent la structure chimique. Se basant sur les résultats de l'analyse élémentaire du sel d'or, sur le dégagement de $N(CH^3)^3$ par sa décomposition, et enfin et surtout sur le fait que HNO^3 sur la choline donne un produit (pseudomuscarine) dont l'action physiologique rappelle celle de la muscarine, ils lui assignèrent une formule qui fait de la muscarine l'aldéhyde correspondant de la bétaïne ou le dérivé d'oxydation de la choline.



Comme il arrive souvent, la formule, quoique sujette à caution fut admise presque sans discussion et a sa place aujourd'hui dans tous les traités de chimie et de physiologie. Aucune des preuves cependant apportées par Schmiedeberg et Harnack ne résiste à un examen sérieux. Leurs chiffres d'analyse sont le résultat surtout d'une impureté, la choline. Quant à l'argument de synthèse, il est tombé à rien depuis que Dale et Ewins (3) ont montré que le corps à effet muscarinique, obtenu par HNO^3 sur la choline, n'est autre chose que l'éther nitreux de celle-ci.

La constitution chimique de la muscarine naturelle est donc un problème qui reste entier. A-t-elle ou non la structure que lui ont attribuée Schmiedeberg et Harnack? Il nous a paru que le moyen le plus sûr de répondre à la question, était de réaliser la synthèse de l'aldéhyde-bétaïne $CH^2N(CH^3)^3OH.CHO$ avec laquelle, si la formule de Schmiedeberg est exacte, doit s'identifier la muscarine naturelle, et de voir si les propriétés physiologiques de ce produit de synthèse correspondent aux manifestations très caractéristiques que la muscarine naturelle provoque chez les animaux. Berlinerblau (4), Brabant (5) et même Fischer (6) ont déjà tenté de résoudre le problème de cette façon. Les résultats auxquels ils sont arrivés manquent à la fois de netteté et de concordance, et cela parce que : 1° Les corps essayés n'ont pas été obtenus à un degré suffisant de pureté ; 2° les méthodes pharmacodynamiques dont on disposait de leur temps n'avaient pas la précision qu'elles ont aujourd'hui

(1) « Das Muskarin » Leipzig, 1869.

(2) *Arch. f. exp. Path. u. Pharm.*, t. 4, p. 168. — *Centralbl. f. med Wissensch.*, 1875, t. 13, p. 598. — *Arch. f. exp. Path. u. Pharm.*, 1877, t. 6, p. 101.

(3) *Journ. of physiol.*, 1914, t. 48, p. 24. — *Biochem. Journ.*, t. 8, p. [illegible] — *Journ. of Pharm. and Exp. Ther.*, 1914, t. 6, p. 147.

(4) *D. ch. G.*, 1884, t. 17, p. 1139.

(5) *Arch. int. de Pharm. et Ther.*, 1920, t. 25, p. 295.

(6) *D. ch. G.*, 1893, t. 26, p. 464. — *D. ch. G.*, 1894, t. 27, p. 166.

Nos travaux antérieurs sur les acétals et les amino-acétals (7) nous ayant préparé la voie, nous avons refait la synthèse de l'aldéhyde-bétaïne dans des conditions qui ne laissent aucun doute ni sur sa structure, ni sur sa pureté C'est cette synthèse qui fait l'objet principal de cette communication.

L'examen des propriétés physiologiques de ce corps a montré qu'elles diffèrent radicalement de celles de la muscarine naturelle. Cette étude a paru ailleurs (8). Nous pouvons donc affirmer que la muscarine naturelle n'est pas identique à l'aldéhyde-bétaïne et que, dès lors, la formule proposée par Schmiedeberg et Harnack et admise après eux par la généralité des auteurs est inexacte.

La synthèse de l'homogue de l'aldéhyde-bétaïne, déjà étudiée par Brabant (9) en 1913, et appelée par lui homomuscarine sera également reprise dans ce mémoire dans le but de compléter les données déjà fournies par cet auteur.

Partie expérimentale.

A. — *Aldéhyde-bétaïne.*

Préparation. — La méthode que nous avons suivie, s'écarte dans ses détails de celle des auteurs précédents. Voici comment il est bon d'opérer pour obtenir des rendements convenables : On chauffe en tube scellé pendant 8 à 10 heures vers 125-130° 1 mol. de diéthylacétal chloré, $CH^2Cl\text{-}CH(OC^2H^5)^2$, avec 1 mol. de triméthylamine $N(CH^3)^3$, en solution alcoolique à 33 0/0. Le liquide brunit fortement. La réaction provoque la formation d'une quantité notable de chlorhydrate de triméthylamine qui, pendant le refroidissement, cristallise partiellement au sein de la masse liquide. La majeure partie toutefois reste en solution. On élimine les cristaux par essorage et on distille le filtrat sons pression réduite à une température de 45° environ. On écarte ainsi l'alcool et la triméthylamine encore libre. Le résidu est repris par l'eau et lavé plusieurs fois à l'éther, pour éliminer l'acétal qui n'a pas réagi. Pour le débarrasser du $N(CH^3)^3HCl$ resté en solution, on décompose celui-ci par une base, et on chasse par aspiration, en chauffant légèrement au B.-M., la triméthylamine mise en liberté. Mais au lieu d'employer pour cette décomposition, comme Brabant l'a fait, Ag^2O trop énergique, nous l'avons avantageusement remplacé par une solution concentrée de baryte qui agit sur $N(CH^3)^3HCl$ sans attaquer le produit quaternaire de la réaction. La baryte en excès et le $BaCl^2$ formé sont éliminés à leur tour par addition à froid de la quantité très exactement correspondante de H^2SO^4. Le précipité très fin de $BaSO^4$ se laisse facilement filtrer si on a soin de l'additionner d'un peu de noir animal. Cette opération a d'ailleurs le grand avantage de décolorer entièrement le liquide et de permettre l'obtention d'un produit très blanc. On filtre et on évapore le filtrat sous pression réduite vers 45°. On obtient une masse sirupeuse qui n'est autre

(7) *Bull. Soc. chim.* (4), 1927, t. 41, p. 1308. — *Bull. Soc. chim.* (4), 1928, t. 45-46, n° 1.
(8) *Arch. Int. de Pharm. et de Thérapie*, 1929. t. 36, p. 205.
(9) *Zeitschr. f. physiol. Chem.*, 1913, t. 86, p. 206.

que le chlorhydrate de l'acétal triméthylamine. On transforme l'acétal en aldéhyde par un contact de quelques heures avec 8 à 10 fois son volume de HCl concentré que l'on chasse ensuite, aussi complètement que possible, par une nouvelle distillation sous pression et température réduites. On obtient ainsi une masse sirupeuse, mélange d'aldéhydes monomère et polymère, qui est encore fortement acide ce qui gêne la purification ultérieure du produit, l'addition d'alcool en milieu acide retransformant en acétal l'aldéhyde obtenu. Il est inutile de vouloir éliminer l'excès de HCl par des lavages successifs suivis de distillations. On y arrive le mieux en dissolvant le résidu dans 200 cm³ d'eau auxquels, après en avoir titré l'acidité, on ajoute à froid la quantité de Ag^2SO^4 nécessaire pour éliminer de Cl qui se trouve sous forme de HCl. On filtre AgCl et on précipite par $Ba(OH)^2$ sans excès, le H^2SO^4 du filtrat. On filtre $BaSO^4$, filtration facilitée par l'addition de noir animal. Le filtrat est évaporé jusqu'à consistance sirupeuse et le résidu mis à dessécher sous exsiccateur. Après dessiccation, on ajoute 5 à 8 volumes d'alcool absolu refroidi, tout en remuant la masse. Le monomère se dissout tandis que le polymère reste en suspension sous forme de fins cristaux d'un blanc neigeux qu'on sépare par essorage. Le polymère est purifié par lavage à l'alcool absolu. Le monomère est précipité du filtrat alcoolique par addition d'éther anhydre. Il se sépare sous forme de sirop épais que le séjour sous exsiccateur transforme en pâte dure hygroscopique, sans tendance à la cristallisation. (Monomère et polymère se forment dans les mêmes proportions.) L'apparition de cristaux blancs au cours de la dessiccation, est due à une polymérisation très lente. On peut se débarrasser de ce produit par une nouvelle séparation à l'alcool:

1° *Variété monomère* : $HCO.CH^2.N(CH^3)^3Cl$.

Elle se présente sous forme d'une masse pâteuse se solidifiant après un long séjour sous exsiccateur sans toutefois présenter de tendance à la cristallisation. C'est un produit hygroscopique, incolore ou légèrement jaunâtre, réduisant fortement la liqueur de Fehling. Il est soluble dans l'eau, l'alcool absolu, l'acide acétique glacial mais insoluble dans l'éther. Berlinerblau, Fischer et Brabant qui ont obtenu un produit se rapprochant très fort du nôtre, n'ont pas séparé toutefois les deux variétés monomère et polymère. Les propriétés réductrices de notre produit et la détermination de son poids moléculaire par cryoscopie montrent bien que nous nous trouvons en présence de la variété monomère.

Analyse. — 0gr,0671 de produit ont précipité 4cc,95 de 0,1 *n* $AgNO^3$. — Calculé : Cl 0/0, 25,81. — Trouvé : 26,10. — 0gr,0414 de substance ont neutralisé (Kjeldahl) 3cc,08 de 0,1 *n*.HCl. — Calculé : N 0/0, 10,18. — Trouvé : 10,41. — 0gr,1351 de produit dissout dans 15gr,6816 d'acide acétique glacial ont abaissé de 0°,227 le point de congélation. — Poids moléculaire calculé : 137,5. — Trouvé : 148.

La semicarbazone $NH^2CO.NH.N.CH.CH^2.N(CH^3)^3OOCCH^3$ se forme rapidement quand on chauffe le produit avec une solution acétique de semicarbazide. Elle se présente sous forme de fins

cristaux, insolubles dans l'eau froide, légèrement solubles dans l'eau chaude, ce qui permet de la recristalliser. Elle fond au bloc de Maquenne à 305°.

Analyse. — 0gr,1160 de produit ont neutralisé (Kjeldahl) 20cc,10 de 0,1 *n*.HCl. — Calculé : N 0/0, 25,68. — Trouvé : 25,34.

Sel de platine: $[HCO.H^2CN(CH^3)^3]^2PtCl^6$ 2 aq.

Il s'obtient en ajoutant une solution alcoolique concentrée de chlorure de platine à la solution aqueuse du produit. Il forme de petits cristaux jaunes oranges, qui cristallisent avec 2 molécules d'eau.

Ainsi obtenu, il correspond à la formule décrite par Fischer et Brabant.

Analyse. — 0gr,2311 de produit ont donné après incinération : 0gr,0709 de Pt. — Pt 0/0 pour 2 aq. — Calculé : 30,12. — Trouvé : 30,67.

Recristallisé par refroidissement et addition d'alcool à sa solution aqueuse chauffée, il se précipite sous forme de petits octaèdres de couleur orange foncé qui cristallisent sans eau.

Il correspond dans ce cas à la formule observée par Berlinerblau et Brabant.

2° *Variété polymère* : $[HCO.CH^2.N(CH^3)^3Cl]^3$.

Obtenue par séparation au moyen de l'alcool absolu dans lequel elle est insoluble, elle forme de fines aiguilles blanches, ne réduisant pas la liqueur de Fehling. Solubles dans l'eau, l'acide acétique glacial, insolubles dans l'alcool absolu et l'éther. Elles ne sont pas hygroscopiques et se détruisent à 100°.

Aucun des auteurs cités n'a signalé sa présence. Leurs méthodes d'analyse ne l'auraient d'ailleurs pas su mettre en évidence.

Les résultats d'analyse sont les mêmes que pour la variété monomère. Seules, l'absence de propriétés réductrices et la détermination du poids moléculaire permettent de reconnaître la polymérisation. Elle cristallise avec une molécule d'eau.

Analyse. — 0gr,0997 ont précipité 6cm3,37 de $AgNO^3$ 0,1 *n*. — Calculé : Cl 0/0, 22,37. — Trouvé : 23,03 0/0. — 0gr,1043 ont neutralisé (Kjeldahl) 6cm3,85 HCl, 0,1 *n*. — Calculé : N 0/0, 9. — Trouvé : 9,19.

Chauffée à 100° avec de la semicarbazide acétique, le polymère donne une semicarbazone identique à celle de la variété monomère. Elle se forme toutefois plus lentement. Il faut admettre que sous l'influence combinée de l'eau et de la chaleur, la dépolymérisation se produit peu à peu. Elle cristallise sans eau et fond à 305-306° au bloc Mauquenne.

Analyse. — 0gr,1073 de produit ont neutralisé (Kjeldahl) 19cc,40 de 0,1 *n*.HCl. — Calculé : N 0/0, 25,68. — Trouvé : 25,31.

Sel de platine: $[HCO.H^2CN(CH^3)^3]^6(PtCl^6)^2$ 4 aq.

Obtenu comme précédemment se précipite sous forme microcristalline de couleur jaune orange. Il contient 4 mol. d'eau.

Analyse. — 0gr,1099 de substance ont donné 0gr,0312 de platine. Pt 0/0 pour 4 mol. d'eau. — Calculé : 28,50. — Trouvé : 28,38.

B. — *Homologue de l'aldéhyde-bétaïne.*

Préparation. — Nous sommes parti de 1 mol. gr. de diméthylacétal tout à fait pur (Brabant a utilisé le diéthylacétal en milieu alcoolique) sur laquelle nous avons fait réagir 1 mol. gr. de triméthylamine en milieu benzénique à 33 0/0. Après quelques heures de chauffe à 100° en tube scellé, le tube est rempli d'une masse cristalline blanche jaunâtre. Après décantation du benzène et des produits qui n'ont pas réagi, on dissout la masse dans de l'eau et on se débarrasse de l'acétal qui n'est pas entré en réaction par simple lavage à l'éther. On évapore sous pression réduite. Le produit qui reste, est constitué exclusivement par du chlorhydrate de l'acétal diméthylé :



$$HC(OCH^3)^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}N(CH^3)^3Cl$$

Analyse. — 0gr,1480 de substance ont neutralisé 7cc,45 de 0,1 *n*.$AgNO^3$. — Calculé : Cl 0/0, 17,97. — Trouvé : 17,86.

Nous l'avons transformé en aldéhyde correspondant par HCl concentré comme l'aldéhyde-bétaïne. La suite des opérations est absolument la même que celle indiquée pour la préparation et la purification de l'aldéhyde-bétaïne, à laquelle nous renvoyons. Polymère et monomère se séparent également par l'alcool absolu et se présentent dans les mêmes proportions, soit 50 0/0.

Il est à remarquer que, par suite de l'aptitude réactionnelle plus grande du corps en C^3 par rapport à celui en C^2 — la température de chauffe ne dépasse pas 100° —, il ne se forme pas de chlorhydrate de triméthylamine quand on part d'un acétal chimiquement pur :

1° *Variété monomère* : $HCO.CH^2.CH^2N(CH^3)^3Cl$.

Cette substance a été étudiée par Brabant, comme nous l'avons signalé déjà, mais le produit obtenu par lui, était un mélange de 2 variétés monomère et polymère, et contenait encore jusqu'à 10 0/0 de HCl. Purifiée par le procédé que nous avons indiqué elle se présente sous forme d'une masse sirupeuse incolore ou très légèrement jaune, soluble dans l'eau, l'alcool absolu, l'acide acétique glacial, mais insoluble dans l'éther. Le séjour sous exsiccateur la rend dure sans cristallisation bien nette. Ce produit réduit la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent ammoniacal.

Analyse. — 0gr,1387 de produit ont précipité 9cc,30 de 0,1 *n*.$AgNO^3$. — Calculé : Cl 0/0, 23,43. — Trouvé : 23,80. — 0gr,1374 de substance ont neutralisé (Kjeldahl) 8cc,96 de 0,1 *n*.HCl. — Calculé : N 0/0. 9,24. — Trouvé : 9,12. — 0gr,3867 de produit ont abaissé le point de congélation de 32gr,6266 d'acide acétique glacial de 0°,31. — Poids moléculaire. — Calculé : 151,5. — Trouvé : 149.

Sel d'or : $HCO.CH^2.CH^2N(CH^3)^3AuCl^4$.

Il se présente sous forme d'une poudre jaune non hygroscopique, cristallisant sans eau et se décomposant au bloc Maquenne vers 153°. Il correspond à celui obtenu par Brabant.

Analyse. — 0gr,1331 de produit ont fourni après incinération 0gr,0571 d'or. — Calculé : Or 0/0, 43,2. — Trouvé : 43,12.

Sel de platine : $[HCO.CH^2.CH^2.N(CH^3)^3]^2PtCl^6$ 1 aq.

Se présente sous forme microcristalline de couleur orange, il cristallise avec 1 aq. et se décompose au bloc Maquenne.

Analyse. — 0gr,0673 de substance ont perdu 0gr,002 à 100°. — Calculé perte en poids pour 1 molécule d'eau : 0/0, 2,73. — Trouvé : 2,94. — 0gr,0653 de produit, pesés après chauffage à 100° ont donné après incinération 0gr,0195 de Pt. — Calculé : Pt 0/0, 30,3. — Trouvé : 30,01.

La semicarbazone : $NH^2.CO.NH.N.CH.CH^2.CH^2.N(CH^3)^3OOCCH^3$.

Se présente sous forme de petits cristaux blancs, insolubles dans l'eau froide, solubles à chaud dans un grand volume d'eau. Leur point de fusion déterminé au bloc est de 304°,5-305°. Il se forme rapidement et cristallise sans eau.

Analyse. — 0gr,0785 de substance ont neutralisé après Kjeldahl 13cc,7 de 0,1 *n*.HCl. — Calculé : N 0/0, 24,13. — Trouvé : 24,43.

2° *Variété polymère* : $[HCO.CH^2.CH^2N(CH^3)^3Cl]^3$.

Se présente sous forme d'une poudre blanche, soluble dans l'eau, l'acide acétique glacial, pratiquement insoluble dans l'alcool absolu surtout à froid. Insoluble dans l'éther. Ce produit n'est pas hygroscopique et ne réduit pas. Chauffé vers 60°, il dégage de l'acroléine et pourrait donc si on n'y prend garde paraître réducteur. Cette forme n'est pas signalée par Brabant, qui ne l'a obtenue peut-être qu'à l'état de traces, car son sel d'or correspond assez bien à celui du monomère.

Analyse. — 0gr,1092 de produit ont précipité 7cc,15 de 0,1 *n*.$AgNO^3$. — Calculée : Cl 0/0, 23,43. — Trouvé : 23,24. — 0gr,1335 de substance ont neutralisé (Kjeldahl) 8cc.40 de 0,1 *n* HCl. — Calculé : N 0/0, 9,24. — Trouvé : 8,88. — 0gr,4025 de produit ont abaissé le point de congélation de 21gr,850 d'acide acétique glacial de 0°,170 et de 0°,165. — P. M. calculé pour polymère de valeur 3 : $151,5 \times 3 = 454,5$. — Trouvé : 424 et 436.

Cette détermination doit se faire très rapidement, car le produit subit une décomposition ainsi que le montre la diminution graduelle de son P. M.

Sel d'or : $[HCO.CH^2.CH^2.N(CH^3)^3Cl\ AuCl^4]^3$.

Poudre jaune non hygroscopique, se détruisant au bloc vers 193°. Cristallise sans eau.

Analyse. — 0gr,1892 de substance ont fourni 0gr,0816 d'Au. — Calculé : Au 0/0, 43,20. — Trouvé : 43,12.

Sel de platine : $[HCO.CH^2.CH^2.N(CH^3)^3Cl]^6(PtCl^6)^2$ 1 aq.

Se présente sous forme d'octaèdres microscopiques, de couleur orange. Il cristallise avec 1 mol. d'eau. Il se décompose au bloc.

Analyse. — 0gr,1162 de produit desséché sur H^2SO^4 ont perdu 100°. — 0gr,0033. Perte en poids calculé pour 1 mol. d'eau : 0/0 2,73. — Trouvé : 2,84. — 0gr,1129 de substance ont donné 0gr,0341 de Pt. — Calculé : Pt 0/0, 30,30. — Trouvé : 30,20.

Semicarbazone : $NH^2.CO.NH.N.CH.CH^2.CH^2N(CH^3)^3OOCCH^3$.

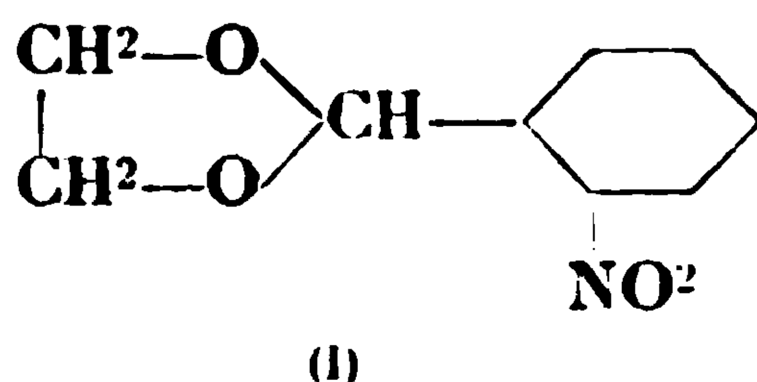
C'est la même que celle obtenue avec le monomère. Elle se forme toutefois plus lentement par dépolymérisation. Elle est insoluble dans l'eau froide, soluble à chaud. Elle cristallise sans eau, sous forme de petits cristaux blancs. Ce produit fond au bloc à 306°.

Analyse. — 0gr,1762 de produit ont neutralisé (Kjeldahl) 29cc,70 de 0,1 n.HCl. — Calculé : N 0/0, 24,13. — Trouvé : 23,60.

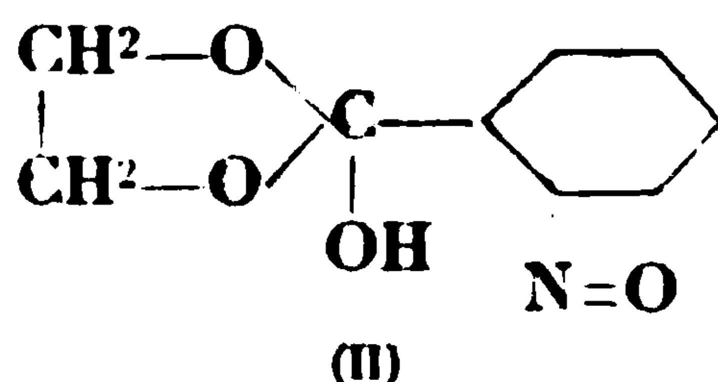
(Laboratoire de Chimie physiologique de l'Université de Louvain. — Directeur : Professeur F. Maleogreau.)

N° 131. — Réactions photochimiques dans la série des dérivés o-nitro-benzylidène-acétals. (o-Nitro-benzylidène-1.2-glycérine); par Ioan TANASESCU et Eugène MACOVSKI.

Dans deux mémoires antérieurs, on a montré que les *o*-nitro-benzylidène-acétals, dont le représentant le plus simple est l'*o*-nitro-benzylidène-glycol (I), s'isomérisent sous l'action de la lumière solaire en donnant des dérivés nitrosés du type carbérinique (II) :



(I)

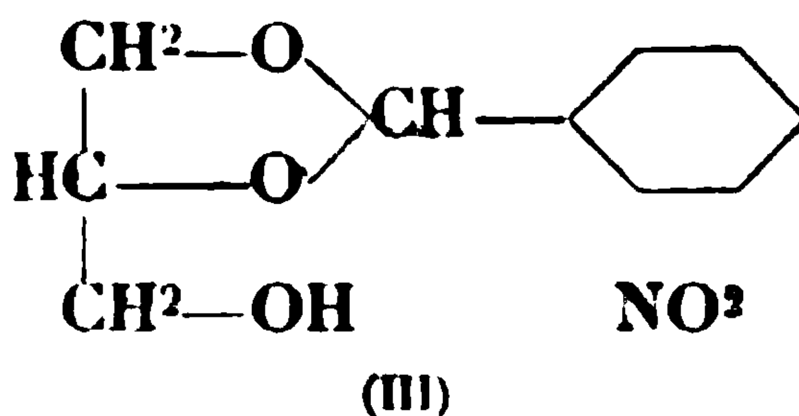


(II)

Nous avons étudié à ce point de vue la di-*o*-nitro-benzylidène-pentaérythrite (1), l'*o*-nitro-benzylidène-glycol et la di-*o*-nitro-benzylidène-érythrite (2).

Nous avons accentué dans ces mémoires l'importance théorique de la formation des substances du type (II) au point de vue de la théorie du mécanisme de l'éthérification et de l'acétalisation (3).

En poursuivant ces recherches, nous avons étudié le comportement photochimique de l'o-nitro-benzylidène-1.2-glycérine (III).



(III)

Tout récemment, dans une série de mémoires, Hibbert et ses collaborateurs (4) ont démontré qu'en partant de la glycérine on peut

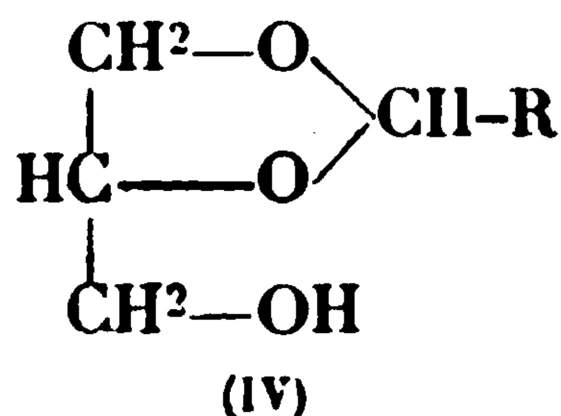
(1) I. Tanasescu. Sur une réaction photochimique du di-*o*-nitrobenzal-pentaérythrite-spirane, *Buletinul Societatii de stiinte din Cluj*, 1924, t. 2, p. 111.

(2) Ioan et Hélène Tanasescu. Réactions photochimiques dans la série des dérivés *o*-nitro-benzylidène-acétals. *Idem.*, 1925, t. 2, p. 369.

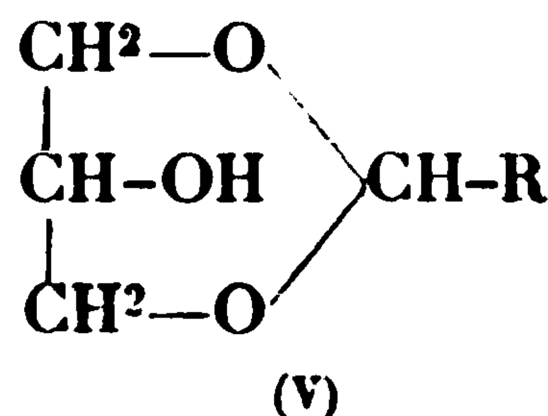
(3) Voir aussi Bamberger et Engler, *Annal. der Chemie*, t. 371, p. 319.

(4) *Journ. am. chem. Soc.*, t. 50, p. 3376. Voir aussi *idem.*, t. 50, p. 2242 et p. 2235.

obtenir deux types d'acétals, c'est-à-dire 1.2 du type (IV) et 1.3 du type (V) :



(IV)



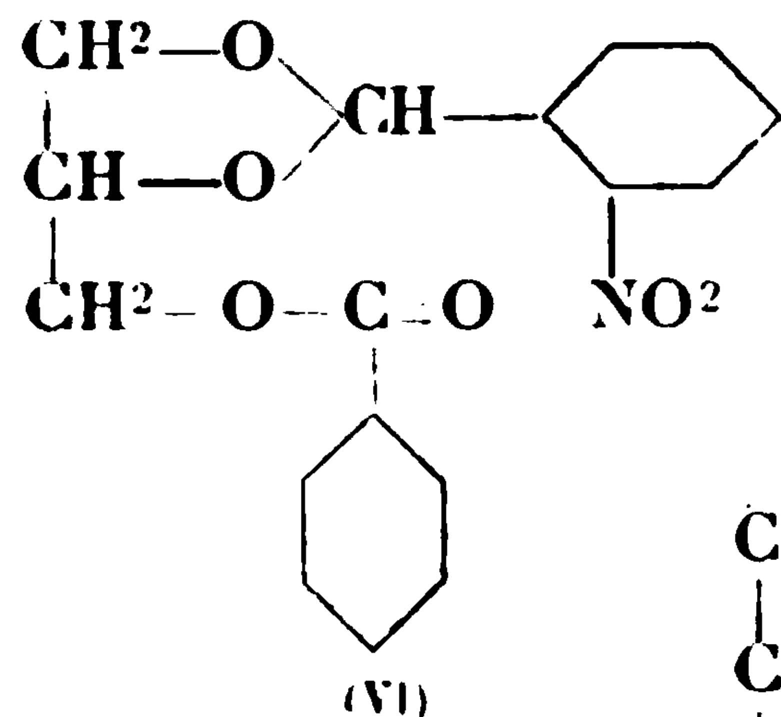
(V)

En partant de l'*o*-nitro-benzaldéhyde et de la glycérine, nous avons fait la synthèse d'un produit auquel, vu les conditions de la synthèse (en présence d'acide chlorhydrique conc. ; voir Hibbert, *loc. cit.*) et son comportement physico-chimique, on peut attribuer avec la plus grande probabilité la formule (III).

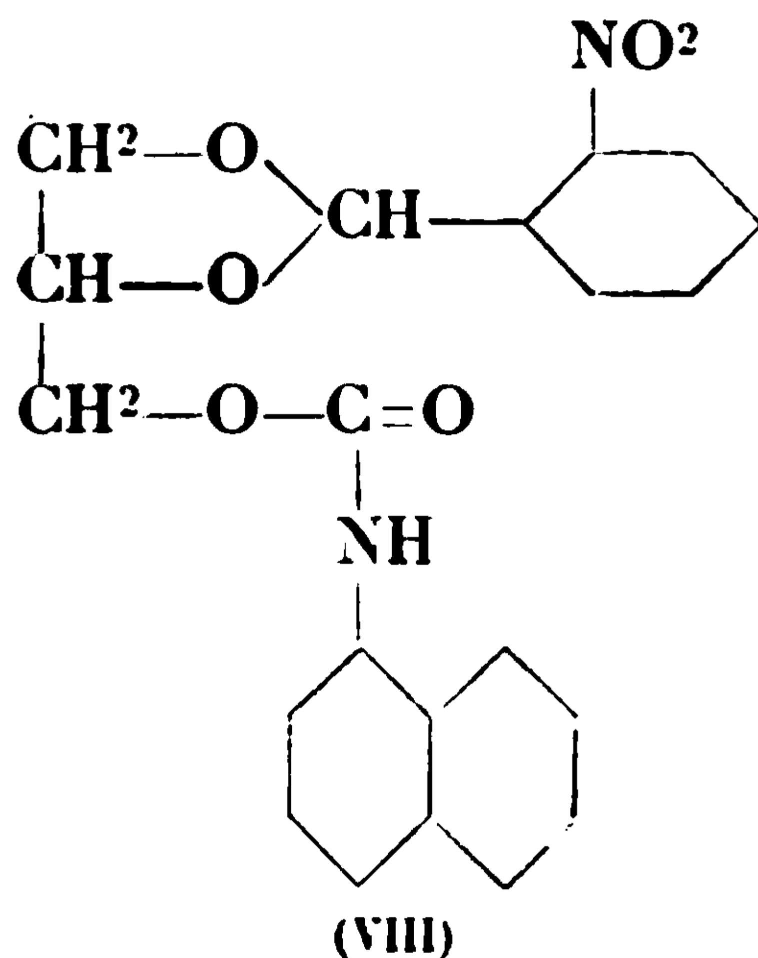
Nous n'avons pas observé dans cette synthèse la formation d'un dérivé du type (V). D'ailleurs, les recherches de Hibbert ont établi que la formation d'un pareil dérivé dans ces conditions de synthèse est pratiquement impossible.

La substance (III) se présente sous la forme d'une huile visqueuse mais qu'on peut très bien purifier par distillation fractionnée, sous pression réduite.

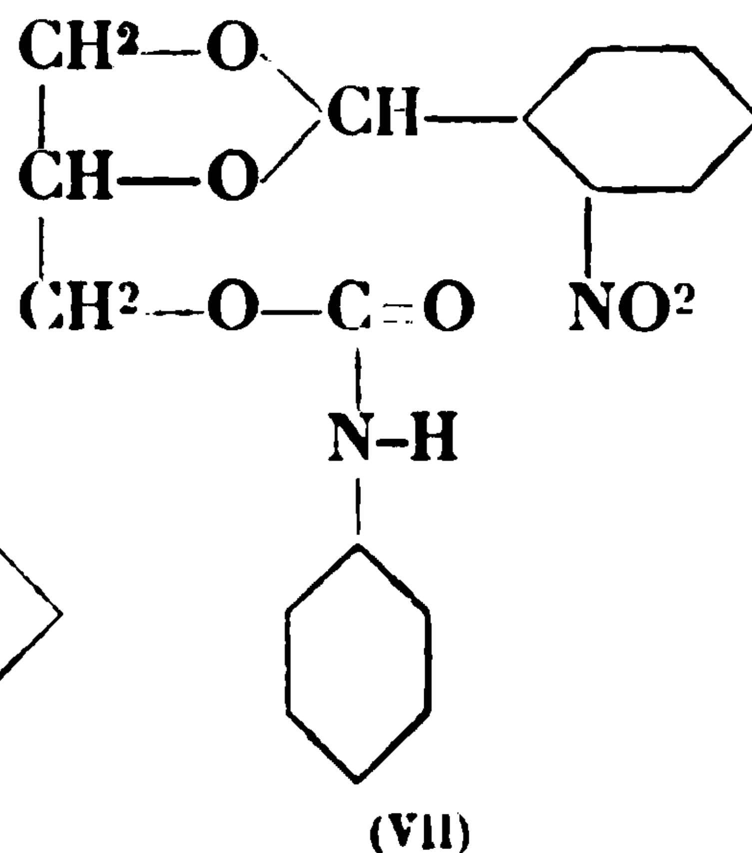
L'existence d'un oxhydryle libre a été mise en évidence par la formation d'un dérivé monobenzoylé (VI), d'une phényluréthane (VII) et d'une α-naphtyluréthane (VIII) :



(VI)



(VIII)



(VII)

Tous ces dérivés (VI, VII et VIII) sont visqueux. Leur viscosité croît dans l'ordre de l'émunération, mais on n'observe pas la moindre tendance à la cristallisation.

En ce qui concerne l'insolation de la substance, on a procédé de deux manières différentes :

a). Dans une série d'expériences, la substance a été insolée en solution benzénique. Après un laps de temps relativement court (à peine quelques heures, et qui varie avec l'intensité de la lumière

solaire) la solution benzénique devient d'abord vert émeraude et ensuite, pendant que la solution vire au jaune, il se dépose au fond du récipient une substance brune, visqueuse. La substance précipitée est le produit résultant de l'isomérisation photochimique. Il est intéressant d'observer que le produit photochimique également n'a pas la moindre tendance à la cristallisation. En échange, tout comme les dérivés nitrosés analogues étudiés antérieurement (voir *loc. cit.*), la solubilité dans le benzène, surtout à froid, est sensiblement moindre, de sorte que cela facilite la séparation de la substance initiale du produit photochimique.

b). Dans une autre série d'expériences on a insolé directement la substance (III) sans employer aucun solvant. Après une insolation de plusieurs jours (mois juin-juillet) on lave le produit insolé avec du benzène à froid. Uue partie de la substance se dissout. Cette partie est la substance initiale, qui est restée inaltérée par l'insolation. Ce qui reste non dissout est le produit résultant de l'isomérisation photochimique.

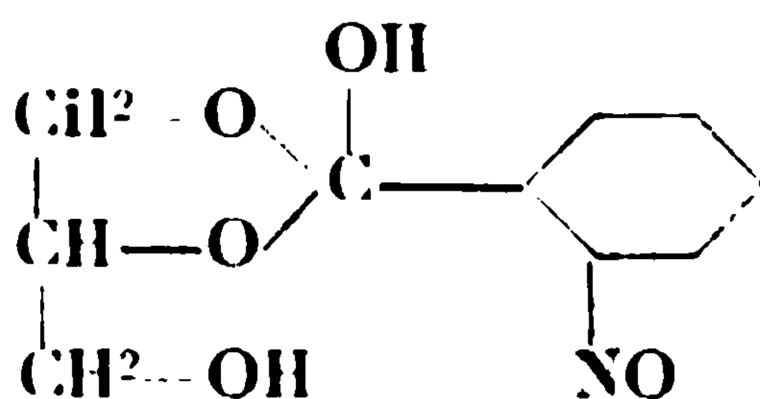
Les analyses élémentaires, aussi bien que le comportement physico-chimique des substances, montrent que dans les deux séries d'expériences on obtient le même produit.

En considérant le comportement photochimique des substances constituées de façon analogue (voir *loc. cit.*) le produit résultant de l'insolation devrait avoir la constitution suivante (IX) :

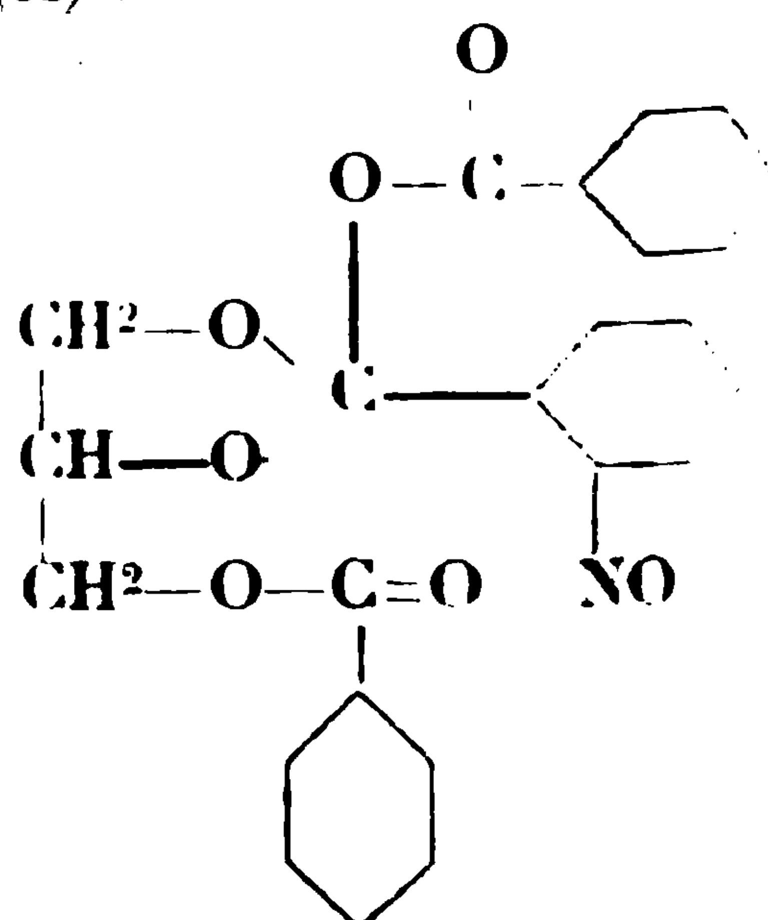
L'établissement de la constitution a été fait de la manière suivante :

D'abord la coloration verte, intense, de la solution benzénique (surtout à chaud) met en évidence l'existence de la fonction nitroso dans la molécule.

L'existence des deux oxhydryles a été mise en évidence par la formation du dérivé dibenzoylé respectif (X) :



(IX)



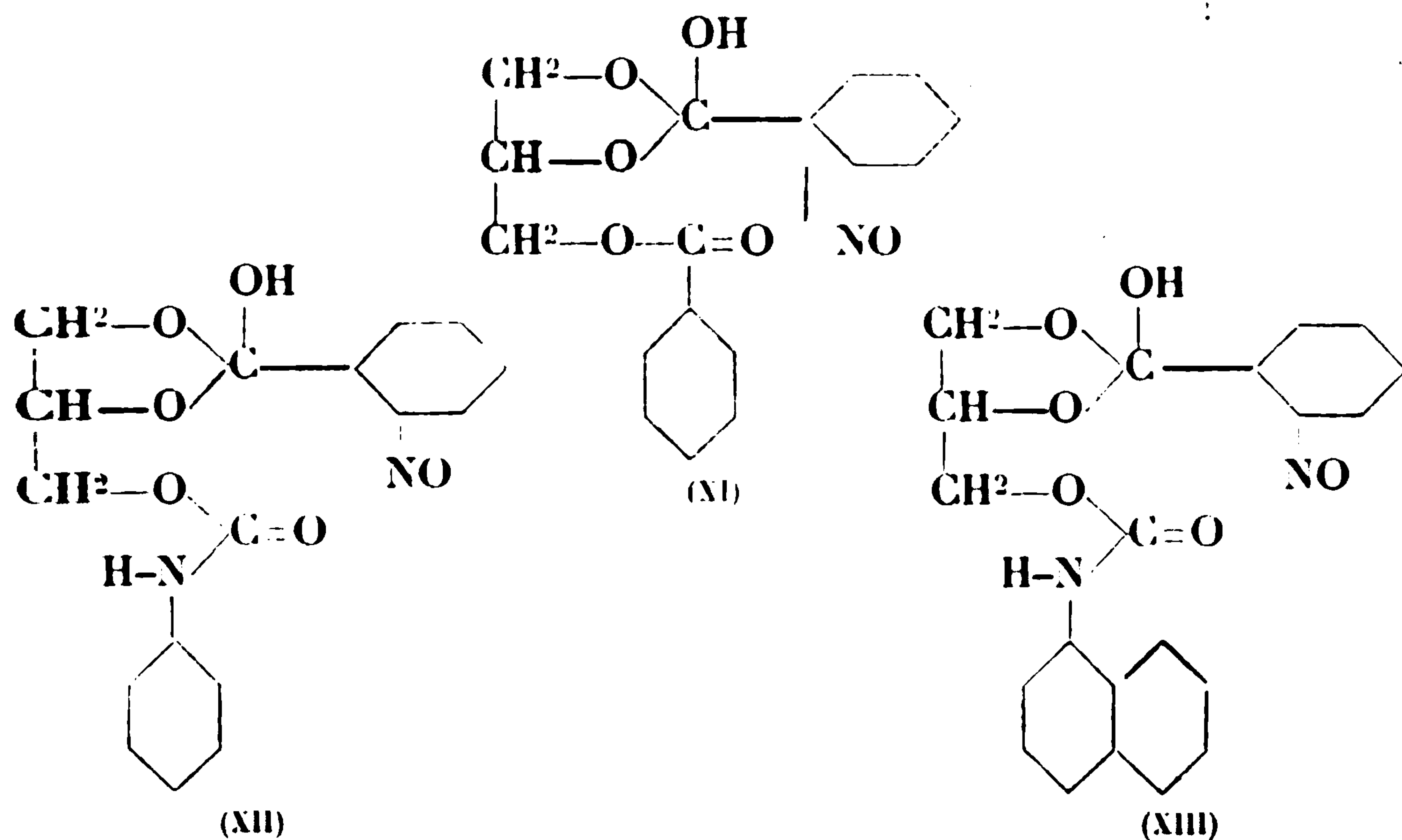
(X)

La profonde modification de la structure de la molécule par la lumière solaire est démontrée aussi par la réaction de l'indigo.

En effet, les o-nitro-benzylidène-acétals, quoique en général assez stables vis-à-vis des acides minéraux, s'hydrolysent sous l'action de ces acides (HNO^3, HCl etc. conc., dilués d'un volume d'eau) à chaud. Par refroidissement et en ajoutant un peu d'acétone, il se forme l'indigo sous l'action des hydrates alcalins.

Dans les mêmes conditions, les produits photochimiques ne mènent pas à l'indigo.

Pour voir si la réaction photochimique est influencée lorsqu'on masque la fonction oxhydrylique. nous avons étudié les transformations photochimiques du dérivé benzoylé (VI), de la phényluréthane (VII) et de l'α-naphtyluréthane (VIII). Dans tous ces cas les réactions photochimiques se passent conformément aux prévisions et on obtient les nitroso-dérivés respectifs (XI. XII et XIII) :



A l'occasion de cette étude, pour vérifier par analogie la constitution de l'o-nitro-benzylidène-glycérine et de ses dérivés, nous avons synthétisé aussi la *m*-nitro-benzylidène-1.2-glycérine dans les mêmes conditions.

La substance est parfaitement unitaire (voir la partie expérimentale). Le dérivé benzoylé, la phényluréthane et la α-naphtyluréthane se comportent d'une manière parfaitement analogue aux dérivés respectifs o-nitrés.

Evidemment, ces substances n'accusent la moindre tendance à l'isomérisation photochimique.

Des recherches sont eu cours pour voir le comportement photochimique de l'*o*-nitro-benzylidène-1.3-glycériuc et de ses dérivés.

Partie expérimentale.

o-Nitro-benzylidène-1.2-glycérine (III).

Dans un entonnoir à séparation ou met en suspension 40 gr. d'o-nitro-benzaldéhyde, finement pulvérisée. dans 70 gr. de glycérine pure. Par la partie supérieure de l'entonnoir on introduit, à l'aide d'un tube effilé, qui va jusqu'au fond de l'entonnoir, un courant d'acide chlorhydrique gazeux, parfaitement desséché. Le mélange s'échauffe assez fortement. mais on ne refroidit pas. On reconnaît le commencement de la réaction par l'apparition des pre-

mières gouttes huileuses. Après deux heures, on interrompt le courant d'acide chlorhydrique, on bouche parfaitement l'entonnoir et on laisse le tout en repos à la température ambiante, à l'abri de la lumière, encore 24 heures.

Après ce laps de temps, le contenu de l'entonnoir se sépare en deux couches; la couche inférieure sous la forme d'une huile jaune, dense, qui est l'o-nitro-benzylidène-1.2-glycérine et la couche supérieure, formée par l'excès de glycérine. (La glycérine a été identifiée tant par son comportement physique que par ses réactions chimiques.)

La séparation des deux couches s'effectue plus rapidement sous l'action d'une faible pression afin que le liquide visqueux s'écoule direct dans un ballon Claïssen.

La substance est purifiée par distillation fractionnée, sous pression réduite. Elle distille à 221-223° sous la pression de 13 mm. et à 239-240° sous la pression de 25 mm. Le produit pur, obtenu par la distillation, est gardé dans un exsiccateur avec $CaCl^2$. Il se présente sous la forme d'une huile visqueuse, avec une faible teinte jaune-vert.

Analyse. I. — Subst., 0gr,1132; CO^2, 0gr,2206; H^2O, 0gr,0508. — Trouvé : C 0/0, 53.15; H 0/0, 4.98. — II. Subst., 0gr,01629; N^2 humide, 0cc,935 à 21° et 730 mm. — Trouvé : N 0/0, 6.11. — III. Subst., 0gr,01737; N^2 humide, 1cc,02 à 24° et 726 mm. — Trouvé : N 0/0, 6.13. — Calculé pour $C^{10}H^{11}O^5N$: C 0/0, 53.33; H 0/0, 4.89; N 0/0, 6.22.

Le comportement photochimique de l'o-nitro-benzylidène-1.2-glycérine.

L'insolation se fait dans de petits flacons Erlenmayer. La concentration dans chaque flacon est d'environ 2 gr. de substance pour 20 cc. benzène. A la rigueur, la solution est filtrée afin qu'elle soit parfaitement claire. Dix minutes d'insolation (mois de juillet) suffisent pour que la solution devienne vert émeraude et assez souvent après quelques heures (le temps varie avec l'intensité des radiations solaires) il se dépose une substance brune, visqueuse et très adhérente sur les parois du vase.

Cette huile est précisément le dérivé o-nitroso-carbérinique (IX). Les premières portions précipitées par l'insolation sont les plus pures et sont par conséquent les plus indiquées pour l'analyse.

Après une insolation prolongée, le produit est souillé par des substances résineuses. Après quelques heures d'insolation on décante la solution benzénique (qui est soumise de nouveau à l'insolation), on lave avec du benzène, à froid, et ensuite l'huile adhérente est bouillie avec du chloroforme. Le dérivé nitroso-carbérinique s'y dissout, tandis que les substances résineuses restent sur les parois du flacon. En évaporant le chloroforme, on obtient la substance pure, qui est très visqueuse et colorée en brun. Elle retient énergiquement les solvants, c'est pourquoi les portions qui serviront à l'analyse doivent être longuement chauffées à 80° sous pression réduite.

Analyse. — I. Subst., 0gr,02011; N^2 humide, 1cc,15 à 21° et 727 mm. — Trouvé : N 0/0, 6.07. — II. Subst., 0gr,02222; N^2 humide, 1cc,25 à 21° et 727 mm. — Trouvé : N 0/0, 5.97. — Calculé pour $C^{10}H^{11}O^5N$: N 0/0, 6.22.

Dans une autre série d'expériences, on a insolé la substance directement, sans employer de solvant. On a procédé de la manière suivante : Dans une capsule Petri on étend 4 gr. de substance le plus uniformément possible. On l'expose à la lumière solaire 4 jours (mois de juillet) en mélangeant la substance plusieurs fois par jour. Après ce laps de temps, on lave le produit brut avec du benzène, à froid (pour enlever la substance initiale) et la substance visqueuse, qui ne se dissout pas, est purifiée à l'aide du chloroforme, de la manière décrite plus haut.

Analyse. — Subst., 0gr,01771 ; N^2 humide, 0cc,98 à 22° et 732 mm. — Trouvé : N 0/0, 5.80. — Calculé pour $C^{10}H^{11}O^5N$: N 0/0, 6.22.

Dérivé dibenzoylé du produit photochimique de l'o-nitro-benzylidène-1.2-glycérine (X).

On dissout une portion pure de l'isomère photochimique, environ 2 gr. dans 20 cc. pyridine. On ajoute 5 gr. de chlorure de benzoyle, sans refroidir, on ferme le flacon et on laisse le tout en repos 8-12 heures. Après ce laps de temps la solution pyridique est versée dans un excès d'acide sulfurique dilué (10 0/0). Sur le fond du vase se dépose une substance visqueuse. On lave plusieurs fois avec de l'eau par décantation. Ce qui reste est dissout dans l'alcool et la solution est filtrée. Par l'évaporation partielle de l'alcool dépose une substance très visqueuse, qu'on lave avec NH^4OH diluée, pour enlever l'anhydride benzoïque. On purifie la substance en la dissolvant dans l'alcool et en la précipitant à l'aide de l'eau. En répétant cette opération, la substance est purifiée, mais elle reste toujours visqueuse et d'une couleur foncée. On la dessèche en la chauffant longuement à 100° dans le vide. Par refroidissement la substance durcit, mais ne présente la moindre tendance à la cristallisation.

Analyse. — Subst., 0gr,01962 ; N^2 humide, 0cc,54 à 19° et 733 mm. — Trouvé : N 0/0, 2.97. — Calculé pour $C^{24}H^{19}O^7N$: N 0/0, 3.23.

o-Nitro-benzylidène-1.2-benzoyl-3-glycérine (VI).

8 gr. *o*-nitro-benzylidène-2-glycérine sont dissous en 75 cc. pyridine. On ajoute 24 gr. chlorure de benzoyle, sans refroidir, et l'on agite fortement. On laisse en repos 12 heures. Ensuite, la solution pyridique est versée dans un excès d'acide sulfurique dilué (10 0/0) à froid. Sur le fond du verre se dépose une substance très visqueuse, rouge. On lave par décantations répétées avec de l'eau. Pour enlever l'anhydride benzoïque on lave avec NH^4OH diluée et ensuite avec de l'eau. Ce qui reste est repris avec de l'alcool et par évaporation lente du solvant il se dépose une substance rougeâtre, visqueuse. On peut purifier la substance en la dissolvant dans du benzène d'où on la précipite avec de la ligroïne. Malgré les purifications répétées, la substance garde sa couleur rougeâtre et la consistance visqueuse.

Analyse. — I. Subs., 0gr,1036 ; CO^2, 0gr,2382 ; H^2O, 0gr,0414. Trouvé : C 0/0, 62.71 ; H 0/0, 5.64. — II. Subst., 0gr,01390 ; N^2 humide, 0cc,55 à 21° et 728 mm, — Trouvé : N 0/0, 4.20. — Calculé pour $C^{17}H^{15}O^6N$: C 0/0, 62.01 ; H 0/0, 4.56 ; N 0/0, 4.26.

Le comportement photochimique
de l'o-nitro-benzylidène-1.2-benzoyl-3-glycérine.

2 gr. de substance sont dissous dans 10 cc. de benzène et on expose la solution pendant 3 jours (juillet) aux radiations solaires. Cette fois le produit résultant de l'isomérisation photochimique est beaucoup plus soluble dans le benzène, par différence avec les nitroso-dérivés analogues. C'est pourquoi même par une longue insolation, il ne dépose rien de la solution benzénique. Comme, d'un autre côté, une insolation prolongée augmente la quantité de substances secondaires résineuses, on a interrompu l'insolation après trois jours. Il nous a été impossible de trouver un solvant à l'aide duquel on puisse séparer nettement la substance initiale du produit obtenu par l'insolation.

Mais il est facile de reconnaître la formation d'un dérivé nitrosé du type (XI) par l'apparition de la couleur verte de la solution concentrée benzénique (surtout à chaud), aussi bien que par le comportement physique du produit, qui est d'une viscosité beaucoup plus prononcée que celle de la substance initiale.

o-Nitro-benzylidène-1.2-phényluréthane-3-glycérine (VII).

$1^{gr},5$ d'*o*-nitro-benzylidène-1.2-glycérine sont traités avec $2^{gr},5$ de phénylisocyanate en agitant; on laisse le tout en repos pendant deux jours. On ajoute ensuite 20 cc. benzène, parfaitement anhydre, on agite et on laisse en repos encore 12 heures. Il se forme des cristaux de diphénylurée (F. 235°), qu'on sépare par filtration. On ajoute ensuite 70 cc. de ligroïne. Il précipite une substance jaune, ayant la consistance du beurre. En dissolvant plusieurs fois la substance dans du benzène et en ajoutant de la benzine, on sépare la substance de la diphénylurée. Par l'évaporation du solvant il reste l'*o*-nitrobenzylidène-1.2-phényluréthane-3-glycérine sous la forme d'une substance très visqueuse, transparente de couleur jaune clair et très ressemblante à la gomme arabique.

Analyse. — I. Subst., $0^{gr},01083$; N^2 humide, $0^{cc},81$ à 21° et 728 mm. — Trouvé : N 0/0, 7.95. — II. Subst., $0^{gr},01523$; N^2 humide, $1^{cc},13$ à 17° et 728 mm. — Trouvé : N 0/0, 8.03. — Calculé pour $C^{17}H^{16}O^6N^2$: N 0/0, 8.14.

Le comportement photochimique
de l'o-nitro-benzylidène-1.2-phényluréthane-3-glycérine.

3 gr. d'*o*-nitro-benzylidène-1.2-phényluréthane-3-glycérine sont dissous en 10 cc. de benzène ; on expose la solution aux radiations solaires pendant 3 jours (juin). La solution se colore en vert-jaune et cette couleur devient de plus en plus intense. En chauffant la solution devient vert-émeraude. Par l'évaporation du benzène, il reste une substance très visqueuse, orangée. Les solutions benzénique et pyridique sont vertes, ce qui indique la présence de la fonction nitroso (XII). On n'a pas trouvé un solvant qui permette une séparation nette du produit photochimique initial. Le comportement photochimique de cette substance est par conséquent parfaitement analogue à celle du dérivé benzoylé correspondant (VI).

o-Nitro-benzylidène-1.2-α-naphtyluréthane-3-glycérine (VIII).

On procède absolument de la même manière que dans le cas de la phényluréthane (VII) (voir plus haut). La substance obtenue est plus visqueuse (presque solide, mais vitreuse) et a une nuance jaune, plus foncée. En la chauffant elle devient plus mobile et a une odeur désagréable.

Analyse. — I. Subst., 0gr,01645; N^2 humide, 1cc05 à 19° et 734mm,5. — Trouvé : N 0/0, 6.91. — II. Subst., 0gr,01729; N^2 humide, 1cc,14 à 21° et 733mm,5. — Trouvé : N 0/0, 7.05. — Calculé pour $C^{21}H^{18}O^6N^2$: N 0/0, 7.11

Le comportement photochimique
de l'o-nitro-benzylidène-1.2-α-naphtyluréthane-3-glycérine.

1 gr. de substance sont dissous en 20 cc. benzène et on expose la solution 4 jours (juillet) aux radiations solaires. Même après quelques heures d'insolation, la solution se colore en vert. Le produit photochimique se dépose sous la forme d'une huile très dense, brune, qui adhère aux parois du verre. Après quatre jours, on décante le benzène, et on lave plusieurs fois avec du benzène à froid (pour enlever la substance qui n'a pas subi l'isomérisation photochimique). Ce qui reste se dissout dans du chloroforme à chaud

Par l'évaporation du solvant (l'opération se répète plusieurs fois), il reste une substance qui, après quelque temps, se solidifie et peut être pulvérisée. Elle est amorphe et n'a pas un point de fusion net (XIII).

Analyse. — Subst., 0gr,01527; N^2, humide, 0cc,87 à 19° et 729 mm. — Trouvé : N 0/0, 6.82. — Calculé pour $C^{21}H^{18}O^6N^2$: 7.11.

Méta-nitro-benzylidène-1.2-glycérine.

On procède exactement comme dans le cas de l'o-nitro-benzylidène-1.2-glycérine (III), en partant de 16 gr. *m*-nitrobenzaldéhyde et de 50 gr. de glycérine pure. L'huile obtenue est plus visqueuse, que dans le cas du dérivé *o*-nitré. Elle distille à 230-232° sous la pression de 13-14 mm. En général, le comportement physico-chimique est analogue à celui de l'isomère o-nitré.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1238; CO^2, 0gr,2443; H^2O, 0gr,0539. — Trouvé : C 0/0, 53.82; H 0/0, 4.88. — II. Subst., 0gr,01769; N^2 humide, 1cc,01 à 20° et 747 mm. — Trouvé : N 0/0, 6.26. — Calculé pour $C^{10}H^{11}O^5N$: C 0/0, 53.33; H 0/0, 4.89; N 0/0, 6.22.

Méta-nitro-benzylidène-1.2-benzoyle-3-glycérine.

On procède comme dans le cas de l'isomère *o*-nitré.

La substance est visqueuse à la température ordinaire, a une couleur brun-foncé et retient énergiquement les solvants.

Analyse. — Subst., 0gr,01839; N^2 humide à 22° et 732 mm. — Trouvé : N 0/0, 3.87. — Calculé pour $C^{17}H^{15}O^6N$: N 0/0, 4.26.

Méta-nitro-benzylidène-1.2-phénylurétbane-3-glycérine.

On procède comme dans le cas de l'isomère *o*-nitré.

La substance est extrêmement visqueuse, transparente et d'une couleur jaune clair.

Analyse. — I. Subst., 0gr,01616; N^2 humide, 1cc,22 à 23° et 732 mm. — Trouvé : N 0/0, 7.98. — II. Subst., 0gr,01880 ; N^2 humide, 1cc,42 à 23° et 732 mm. — Trouvé : N 0/0, 7.90. — Calculé pour $C^{17}H^{16}O^{6}N^{2}$: N 0/0, 8.14.

Méta-nitro-benzylidène-1.2-α-naphtyluréthane-3-glycérine.

On procède comme dans le cas de l'isomère *o*-nitré.

La substance est plus visqueuse que son isomère ortho et plus intensément colorée. En la chauffant, elle se liquéfie et a une odeur désagréable.

Analyse. — Subst., 0gr,01498 ; N^2 humide, 0cc,98 à 22° et 729. — Trouvé : N 0/0, 6.92. — Calculé pour $C^{21}H^{18}O^{6}N^{2}$: N 0/0, 7.11.

(Institut de Chimie de l'Université de Cluj, Roumanie.

N° 132. — Action des composés organomagnésiens sur les naphtoquinones. — 2° communication : Action du bromure de phénylmagnésium sur l'α-naphtoquinone et sur la β-naphtoquinone; par A. FRANSSEN.

(00.0.0000.)

Dans un mémoire précédent (1), j'ai signalé l'obtention du dioxy-1.4-diphényl-1.4-dihydronaphtalène par la réaction du bromure de phénylmagnésium sur l'α-naphtoquinone.

Ce composé s'était révélé intéressant pour la préparation d'autres dérivés nouveaux, dans la série du naphtalène.

J'ai repris, maintenant, l'étude de la réaction, qui m'avait fourni le diquinol, en question, et cela dans le but d'élucider plus complètement son mécanisme. J'ai pu, ainsi, obtenir le dioxy-1.4-diphényl-1.4-dihydronaphtalène avec un rendement beaucoup plus élevé. D'autre part, j'ai étudié également l'action du réactif de Grignard sur la β-naphtoquinone.

A. *Le mécanisme de l'action du réactif de Grignard sur l'α-naphtoquinone.*

1° Je rappellerai tout d'abord brièvement l'opération publiée précédemment (2).

Dans un extracteur de Soxhlet, l'α-naphtoquinone (1 mol.) avait été extraite progressivement dans une solution éthérée de bromure de phénylmagnésium (2 mol.). Le produit de réaction obtenu après

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. 37, p. 902.

(2) *Loc. cit.*

hydrolyse, avait été soumis à une extraction à l'éther et de l'extrait éthéré, j'avais pu séparer le dioxy-1.4-diphényl-1.4-dihydronaphtalène avec un rendement maximum de 37 0/0 du poids de naphtoquinone mis en œuvre.

A la fin de l'extraction à l'éther du produit de réaction, il restait dans la cartouche de l'extracteur 4 gr. environ d'un produit rouge grenat.

C'est ce produit, que j'ai essayé, maintenant, en premier lieu, d'identifier.

Pratiquement insoluble dans l'éther, il est aussi pratiquement insoluble dans le benzène froid. Par contre, il est légèrement soluble dans l'eau. De plus, il laisse un résidu appréciable à la combustion.

J'ai traité le produit avec de l'alcool chaud, qui en dissout les 2/3 environ. La solution alcoolique brune, filtrée et évaporée, laisse un résidu brun amorphe, contenant encore du magnésium. Ce résidu, traité ensuite avec de l'acide acétique chaud, se dissout presque complètement. En ajoutant à la solution acétique 3 volumes d'eau, on précipite les 3/4 environ du produit entré en solution, sous forme de flocons bruns légèrement violacés, tandis qu'un produit jaune reste en solution. Le produit brun violacé ainsi obtenu par précipitation de l'acide acétique a été plusieurs fois encore, soumis au même traitement. On arrive ainsi finalement à un composé amorphe brum violacé, se décomposant vers 175° et ne laissant plus de résidu à la combustion. Ce produit paraît bien unitaire, si on juge d'après les analyses ci-dessous, effectuées sur des jets différents, obtenus par une dernière précipitation fractionnée.

Analyses. — Subst., 0gr,2015; H^2O, 0gr,0755; CO^2, 0gr,5554; H 0/0, 4,17; C 0/0, 75,17. — Subst., 0gr,2155; H^2O, 0,0771; CO^2, 0gr,5933; H 0/0, 4; C 0/0, 75,09. — Subst., 0gr,1928; H^2O, 0,0737; CO^2, 0,5342; H 0/0, 4,25; C 0/0, 75.56.

Moyennes des 3 analyses : H 0/0,4.14; C 0/0, 75.27.

Le produit est soluble dans le benzène froid, plus faiblement dans l'éther et insoluble dans l'eau. Ces propriétés, que ne possédait pas le produit extrait initialement à l'alcool, et la disparition complète du magnésium indiquent que le produit provient lui-même de la désagrégation d'un produit plus complexe contenant du magnésium, désagrégation, qui s'est produite probablement par l'action de l'acide acétique chaud. La composition révélée par les analyses ci-dessus est très voisine de celle de l'α-naphtoquinone; elle correspond bien à celle de la naphtoquinhydrone correspondante, qui en dérive par réduction ([$C^{10}H^8O^2 + C^{10}H^6O^2$] c.-à-d. $C^{20}H^{14}O^4$), et dont la composition centésimale est : H 0/0, 4,4; C 0/0, 75,47.

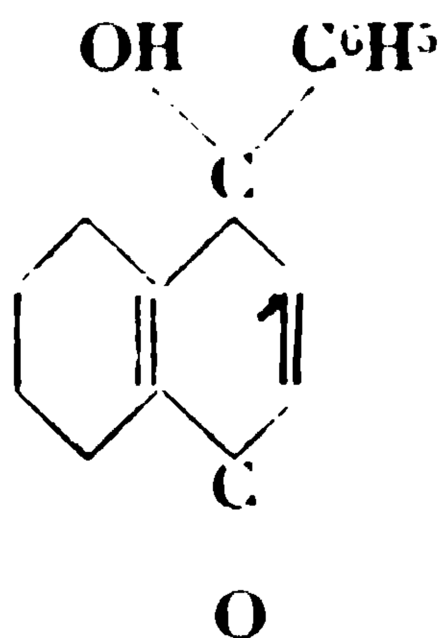
Le produit a d'ailleurs bien les propriétés de la naphtoquinhydrone. En effet, Beilstein décrit cette dernière comme un composé pourpre. D'autre part, comme les quinhydrones, en général, le produit se décolore par l'action des réducteurs et notamment lorsqu'on fait passer un courant de H^2S dans sa solution alcoolique. Je n'ai pas pu tirer autrement parti de cette dernière réaction, étant donné

que le produit, qui se forme, est instable : la coloration réapparait, dès que l'action du réducteur cesse.

Nous pouvons conclure de cette première investigation que le réactif de Grignard a agi comme réducteur sur la naphtoquinone.

2° D'autres produits très colorés accompagnent le dioxy-1.4-diphényl-1.4-dihydronaphtalène dans le produit de réaction du bromure de phénylmagnésium sur l'α-naphtoquinone. Ces produits deviennent nettement prédominants lorsqu'on fait réagir l'α-naphtoquinone avec une quantité moindre de réactif (1 mol. de réactif pour 1 mol. de naphtoquinone), le mode opératoire décrit précédemment (3), demeurant, pour le reste, inchangé.

Dans ce cas, le rendement en dioxy-1.4-diphényl-1.4-dihydronaphtalène est très faible, le vrai quinol est introuvable et, cependant, l'α-naphtoquinone est complètement transformée.



C'est dans ce cas, que j'ai étudié de plus près, maintenant, la nature des produits très colorés, qui constituent la majeure partie du produit de réaction.

Dans un appareil Soxhlet, 52 gr. d'α-naphtoquinone ont été extraits progressivement dans une solution éthérée de bromure de phénylmagnésium préparée avec 52 gr. de bromobenzène et 8 gr. de magnésium.

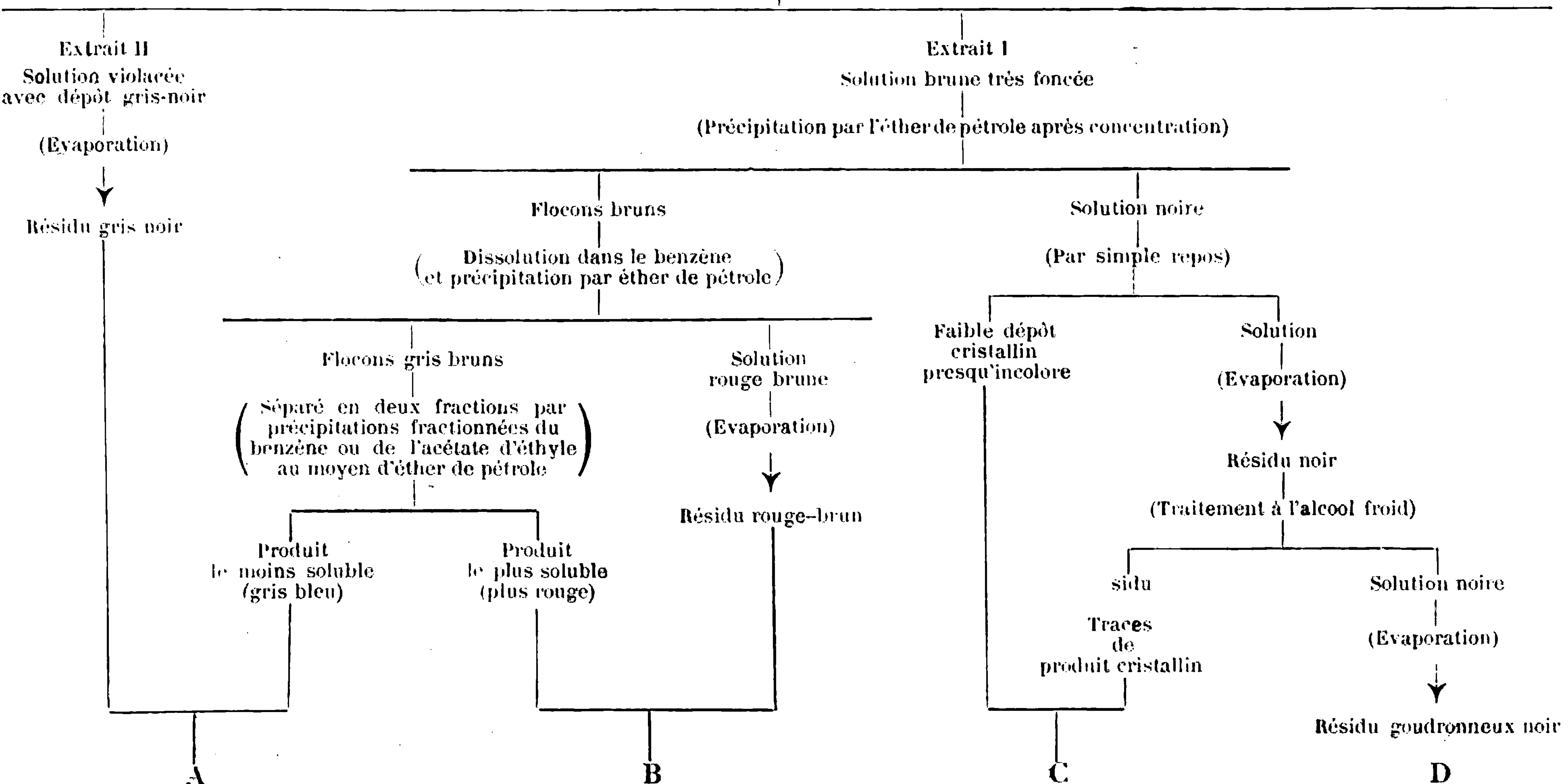
Le produit d'addition vert foncé a été hydrolysé au moyen de glace et d'acide chlorhydrique. J'ai ainsi obtenu, après évaporation de l'éther, 68 gr. d'un produit qui, d'abord sirupeux, devient finalement grenu et se présente enfin, après lavage et dessiccation sous forme d'une poudre brune légèrement violacée.

Ce produit, dont j'ai éliminé d'abord de petites quantités de diphényle et de phénol par un traitement rapide à l'éther de pétrole, a été ensuite soumis à une extraction fractionnée à l'éther, dans un appareil Soxhlet. On obtient d'abord un extrait éthéré brun très foncé. Après quelque temps, cette teinte fait place à une teinte légèrement violacée. A ce moment, j'ai arrêté la première extraction (extrait I). J'ai ensuite poursuivi l'extraction avec de l'éther nouveau jusqu'à épuisement (extrait (II).

Cette dernière extraction, très lente, laisse finalement comme résidu dans la cartouche du Soxhlet le produit rouge grenat, dont il a été question plus haut.

Avec les deux extraits éthérés, j'ai effectué un fractionnement, dont les grandes lignes sont indiquées dans le tableau ci-après.

(3) *Loc. cit.*


Produit de réaction après traitement rapide à l'éther de pétrole (extraction du diphényle et du phénol)
(Extraction fractionnée à l'éther)
Extrait II
Solution violacée avec dépôt gris-noir
(Evaporation)
Résidu gris noir
Extrait I
Solution brune très foncée
(Précipitation par l'éther de pétrole après concentration)
Flocons bruns
(Dissolution dans le benzène et précipitation par éther de pétrole)
Flocons gris bruns
(Séparé en deux fractions par précipitations fractionnées du benzène ou de l'acétate d'éthyle au moyen d'éther de pétrole)
Produit le moins soluble (gris bleu)
Produit le plus soluble (plus rouge)
Solution rouge brune
(Evaporation)
Résidu rouge-brun
Solution noire
(Par simple repos)
Faible dépôt cristallin presqu'incolore
Solution
(Evaporation)
Résidu noir
(Traitement à l'alcool froid)
sidu
Traces de produit cristallin
Solution noire
(Evaporation)
Résidu goudronneux noir
A
B
C
D

Ce premier fractionnement fait, j'ai repris chacune des fractions comme suit :

Le produit A a été dissous plusieurs fois dans le benzène et dans l'acétate d'éthyle et reprécipité par l'éther de pétrole, le produit reprécipité étant chaque fois essoré et lavé avec de l'alcool froid, dissolvant dans lequel il est très difficilement soluble.

J'ai ainsi obtenu finalement un composé gris bleuâtre amorphe, se décomposant vers 230° et ne changeant plus d'aspect lors d'un nouveau fractionnement.

Trois analyses effectuées sur des jets différents provenant d'une précipitation fractionnée, donnent des résultats concordants. Le produit peut donc être considéré comme unitaire.

Analyses. — Subst., 0gr,2017; H^2O, 0,0777; Co^2, 0,5675; H 0/0, 4,28; C 0/0, 76,73. — Subst., 0,2810; H^2O, 0,0877; CO^2, 0,6460; H 0/0, 4,22; C 0/0, 76,27 — Subst., 0,1685; H^2O, 0,0707; Co^2, 0,4731; H 0/0, 4,66; C 0/0, 76,57.

Moyennes des 3 analyses : H 0/0, 4,39; C 0/0, 76,52.

Le produit B a été extrait à la ligroïne, dissolvant qui ne le dissout que lentement, mais qui a l'avantage de laisser comme résidu insoluble le produit gris bleuâtre, dont il vient d'être question et qui le souille encore. Après évaporation de la solution, le produit a été purifié à plusieurs reprises par dissolution dans l'acide acétique et précipitation par l'eau. Finalement le produit ne change plus d'aspect : il est rouge brun et se décompose peu nettement vers 150°.

Les deux analyses suivantes effectuées sur des jets différents provenant d'une précipitation fractionnée indiquent encore une fois que ce produit doit être unitaire.

Analyses. — Subst., 0gr,1471; H^2O, 0,0637; CO^2, 0,4817; H 0/0, 4,81; C 0/0, 80,03. — Subst., 0gr,1500; H^2O, 0gr,0675; CO^2, 0gr,4420; H 0/0, 5; C 0/0, 80,33.

Moyennes des 2 analyses : H 0/0, 4,90; C 0/0, 80,18.

Le produit C, obtenu avec un rendement très faible, est le seul produit cristallin que nous ayons pu isoler. Purifié par cristallisation de l'alcool, il fond à 208°. C'est bien le dioxy.1.4-diphényl-1.4-dihydronaphtalène, décrit précédemment (4).

Enfin du produit D, résidu noir et goudronneux, ainsi que du produit retiré des eaux-mères de la purification du produit B, j'ai retiré encore une série de produits jaunes, par un long fractionnement, effectué par dissolution et précipitation fractionnée de l'éther par l'éther de pétrole et aussi par dissolution et précipitation fractionnée de l'acide acétique par l'eau. Il n'a, cependant, pas été possible d'arriver ici à un produit bien défini.

Ayant encore été forcé, faute de critères de pureté suffisants, de suivre le fractionnement par des analyses, je puis signaler cette constatation, présentant certain intérêt, que la composition de ces produits est presque constamment une composition intermédiaire entre celle de l'α-naphtoquinone ($C^{10}H^6O^2$. H 0/0, 3.8; C 0/0, 75,95) et celle du quinol ($C^{16}H^{12}O^2$. H 0/0, 5,08, C 0/0, 81,35), que j'ai vai

(4) *Loc. cit.*

nement recherché. Il eu est d'ailleurs de même pour les produits gris bleuâtre et rouge (A et B), qui paraissent avoir été isolés à l'état de pureté et dout les analyses ont été données plus haut.

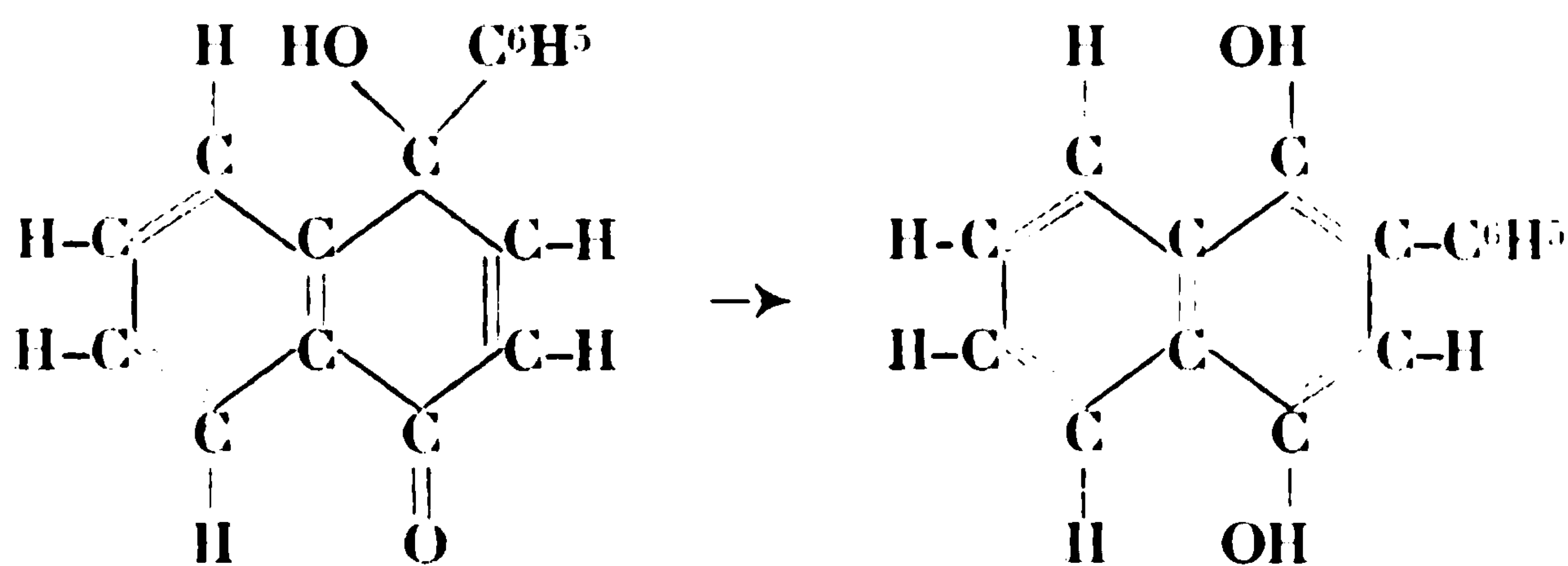
J'ajouterai enfin, que j'ai essayé de déterminer la grandeur moléculaire de ces composés. Les chiffres obtenus sont très peu concordants et ne permettent que d'affirmer que les composés en question, doivent être des complexes à grandeur moléculaire assez élevée. Il n'a guère été possible d'apporter, à cet endroit, plus de précision.

Les données recueillies sont cependant suffisantes pour permettre de formuler, maintenant, une conclusion importante au sujet du mécanisme de la réaction étudiée. Cette conclusion est d'ailleurs largement confirmée par les résultats des deux essais signalés plus loin.

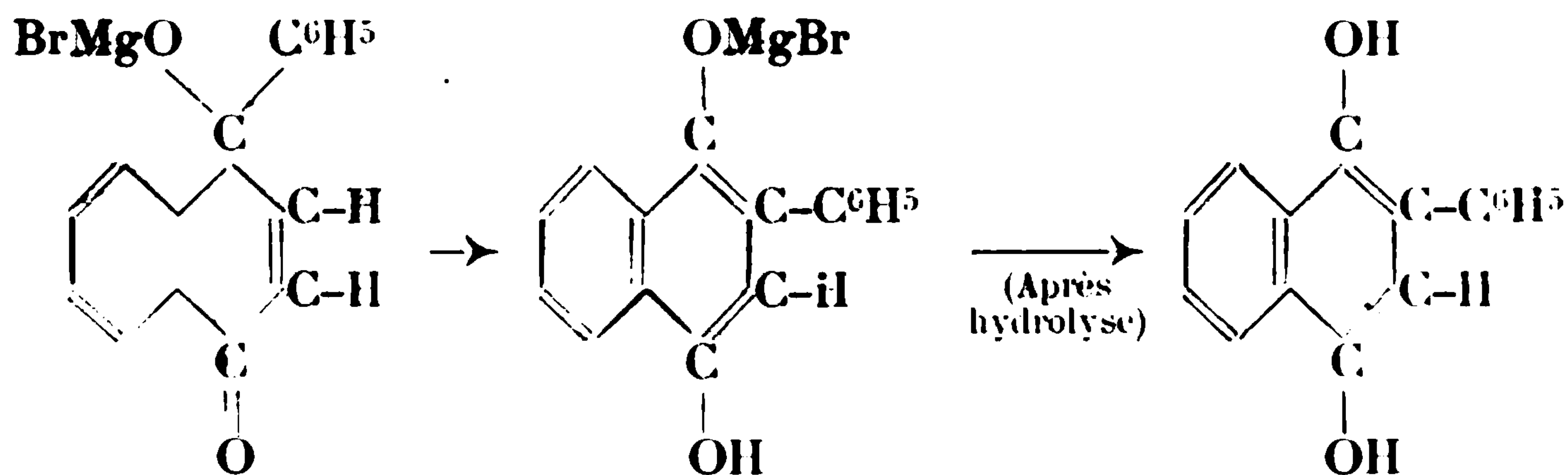
La coloration et la grandeur moléculaire élevée des produits amorphes, dont il vient d'être question, les analyses, qui, presque toutes, paraissent situer ces produits entre la naphtoquinone et le vrai quinol, l'absence totale de ce dernier dans le produit de réaction ainsi que l'absence d'α-naphtoquinone non transformée s'expliquent, si on admet l'interprétation suivante :

Les produits colorés doivent être, pour la plus grande partie, des complexes résultant de la condensation de l'α-naphtoquinone avec les produits d'isomérisation du vrai quinol.

L'instabilité bien connue des quinols peut ici donner lieu, par exemple, à la transposition moléculaire suivante :

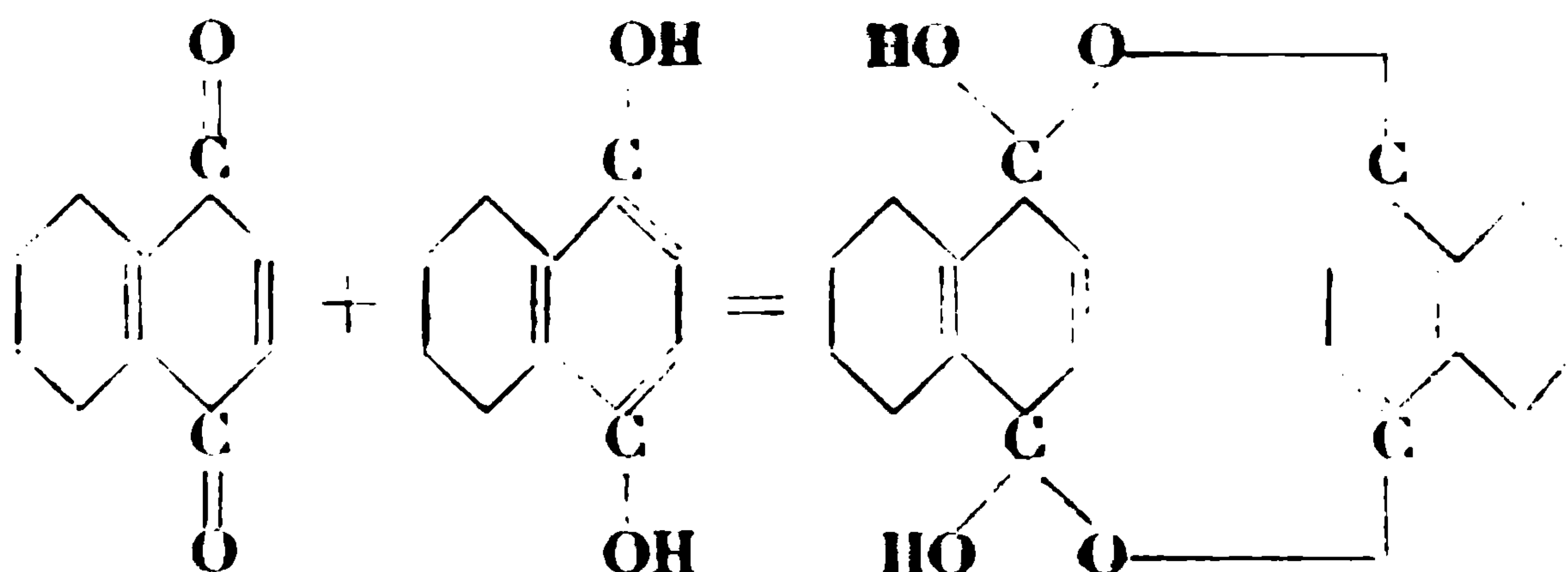


et, même avant l'hydrolyse du produit de réaction, une transposition semblable peut se produire, de sorte qu'on aurait :



On sait, d'autre part, que les quinones s'additionnent facilement les phénols les plus divers et c'est ainsi, notamment, que le 1.4-

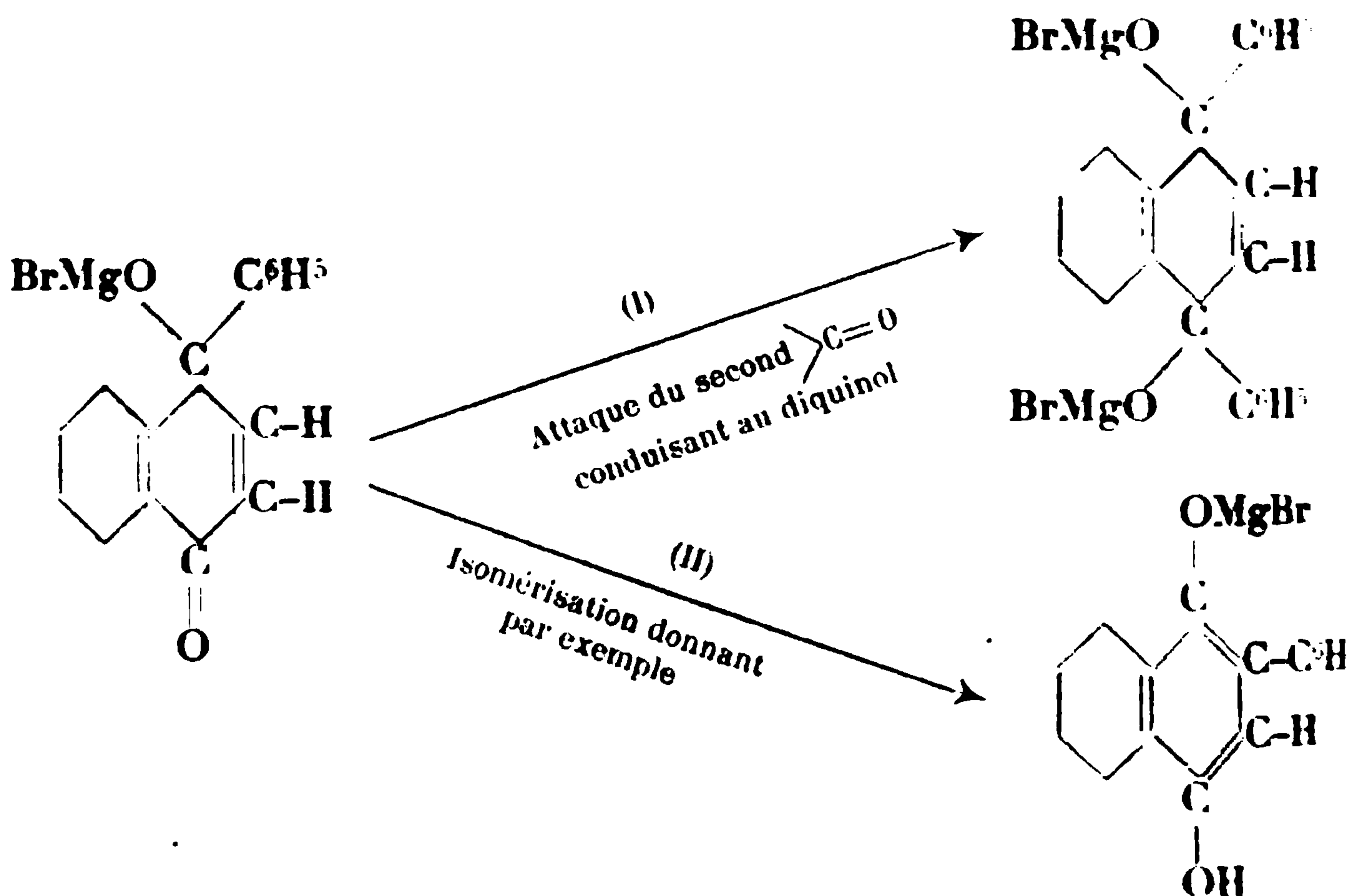
dioxynaphtalène ou hydronaphtoquinone donne avec l'α-naphtoquinone, par addition, la naphtoquinhydrone, dont il a été question plus haut :



Le dioxy-phényl-uaphtalène, produit par isomérisation du quiuol initial, peut nous donner une quinhydrone par une réaction analogue. Il ne s'agit ici que d'un exemple, mais il parait certain que des réactions semblables sont à la base de la formation de la majeure partie des produits colorés rencontrés, qui sont donc à considérer comme des quinhydrones complexes.

Cette interprétation explique aussi l'obtention d'un faible rendement en diquinol c.-à-d. en dioxy-1.4-diphényl-1.4-dihydronaphtalène dans les conditions dans lesquelles j'ai opéré jusqu'ici.

En effet, après l'attaque du premier carbonyle de l'α-naphtoquinone par le réactif de Grignard, le produit d'addition obtenu peut subir deux réactions, l'intervention de l'une rendant l'autre impossible :



Il est clair, que le dioxy-1.4-diphényl-1.4-dihydronaphtalène ne peut donc se former que dans la mesure où la réaction II n'intervient pas et le rendement de la réaction dépendra des vitesses respectives des réactions I et II.

Un peut déduire de là que pour obtenir un rendement élevé en dioxy-1.4-diphényl-1.4-dihydronaphtalène, il faut favoriser l'attaque simultanée des deux carbonyles de l'α-naphtoquinone en mettant cette dernière constamment en présence d'un grand excès de séactif, et en la dispersant, par une agitation énergique, dans la masse du réactif, au fur et à mesure qu'elle y est amenée. Si, par contre, le réactif n'est pas constamment en excès, la réaction II peut prendre le dessus et le rendement en dioxy-1.4-diphényl-1.4-dihydronaphtalène pourra être dérisoire, même si la quantité de réactif employée est suffisante (2 mol. de réactif pour 1 mol de naphtoquinone). La majeure partie du produit de réaction sera, alors, constituée par les complexes colorés.

C'est ce que l'expérience vérifie dans les deux essais, qui suivent, et l'interprétation donnée plus haut se trouve ainsi pleinement confirmée.

3° Au lieu d'extraire progressivement l'α-naphtoquinone dans le réactif de Grignard, comme nous l'avions fait précédemment, nous avons opéré en sens inverse avec les mêmes quantités de naphtoquinone et de réactif (2 mol. C^6H^5MgBr pour une mol. de naphtoquinone. La solution éthérée de réactif de Grignard a été ajoutée goutte à goutte à la naphtoquinone, en partie dissoute et en partie en suspension dans de l'éther anhydre et chauffée au bain-marie. Pendant cette addition, la masse a été soumise à une agitation mécanique continuelle. L'hydrolyse finale du produit d'addition a été effectuée comme précédemment.

Les produits très colorés, dont il a été question ci-dessus, constituent la majeure partie du produit de réaction. Par contre, je n'ai pu isoler que des traces de dioxy-1.4-diphényl.1.4-dihydronaphtalène (0gr,7 pour 32 gr. d'α-naphtoquinone mis en œuvre).

4° Dans le second essai, j'ai opéré dans des conditions telles que le réactif de Grignard soit constamment en excès par rapport à la naphtoquinone et par une agitation énergique j'ai certainement favorisé encore l'attaque rapide et simultanée des deux carbonyles de la quinone. Confirmant l'hypothèse avancée plus haut, cette opération a donné un rendement en dioxy-1.4-diphényl-1.4-dihydronaphtalène de beaucoup supérieur à ce que nous avions obtenu jusqu'ici et la formation des produits colorés a pu être évitée dans une mesure très large. L'opération constituant une bonne préparation du dioxy-1.4-diphényl-1.4-dihydronaphtalène, nous la décrirons en détail.

B. *Préparation du dioxy-1.4-diphényl-1.4-dihydronaphtalène.*

Une solution de bromure de phénylmagnésium dans l'éther, préparée à la façon ordinaire avec 20 gr. de magnésium, 128 gr. de bromobenzène et 500 cc. d'éther anhydre est chauffée au bain-marie à l'ébullition dans un ballon à deux tubulures, muni, d'une part, d'un agitateur mécanique et surmonté, d'autre part, d'un extracteur Soxhlet contenant 25 gr. d'α-naphtoquinone. Cette dernière est ainsi amenée par portions successives dans le réactif, sous agitation continuelle.

Chaque fois que la solution éthérée de naphtoquinone se déverse de l'extracteur dans le réactif. il se produit un précipité vert, qui disparaît, ensuite, rapidement par l'action de l'excès de réactif et par l'agitation. La masse reprend ainsi l'aspect initial du réactif, mais se trouble progressivement.

Après extraction complète de la naphtoquinone (11 à 12 heures), le produit de réaction, après avoir été abandonné quelque temps au repos, se présente sous forme d'une solution jaune brunâtre contenant un précipité très peu coloré.

Le contenu du ballon est versé sur de la glace additionnée de 70 cc. HCl concentré. On obtient finalement comme produit de réaction 2 couches liquides (une couche éthérée brune et une couche aqueuse jaune) et un produit solide très peu coloré. qui est recueilli sur filtre, lavé d'abord à l'eau puis avec un peu d'éther, ce qui le décolore presque complètement. Ce produit solide est presque exclusivement composé de dioxy-1.4-diphényl-1.4-dihydronaphtalène, qu'on peut extraire à l'éther dans un extracteur Soxhlet. Les premiers jets, qui cristallisent de l'éther pendant l'extraction, sont tout à fait purs. Le produit qui reste dans l'éther peut être purifié par cristallisation de l'alcool.

On trouve à cet endroit 21 gr. environ de dioxy-1.4-diphényl-1.4-dihydronaphtalène.

D'autre part, la solution éthérée brune, séparée de la couche aqueuse, séchée sur $CaCl^2$ puis concentrée fortement, donne encore à la longue un dépôt coloré de 2 à 3 gr. du même produit, qu'on purifie, après séparation des eaux-mères sirupeuses, par recristallisation de l'alcool.

Le produit pur fond à 208°. J'ai encore vérifié qu'il s'agit bien du dioxy-1.4-diphényl-1,4-dihydronaphtalène en prenant le point de fusion du mélange avec le produit préparé, décrit et analysé précédemment. Le rendement total de cette opération est donc à peu près égal au poids d'α-naptoquinone mis en œuvre.

C. *Action du bromure de phényl-magnésium sur la β-naphtoquinone.*

Après l'étude de la réaction du réactif de Grignard sur l'α-naphtoquinone et la mise au point de la préparation, du dioxy-1.4-diphényl-1.4-dihydronophtalène, j'ai entrepris l'étude de l'action du réactif de Grignard sur la β-naphtoquinone. En opérant, comme je venais de le faire pour la préparation du dioxy-1.4-diphényl-1.4-dihydronaphtalène, j'espérais pouvoir isoler le dérivé correspondant de la β-naphtoquinone avec un rendement également satisfaisant.

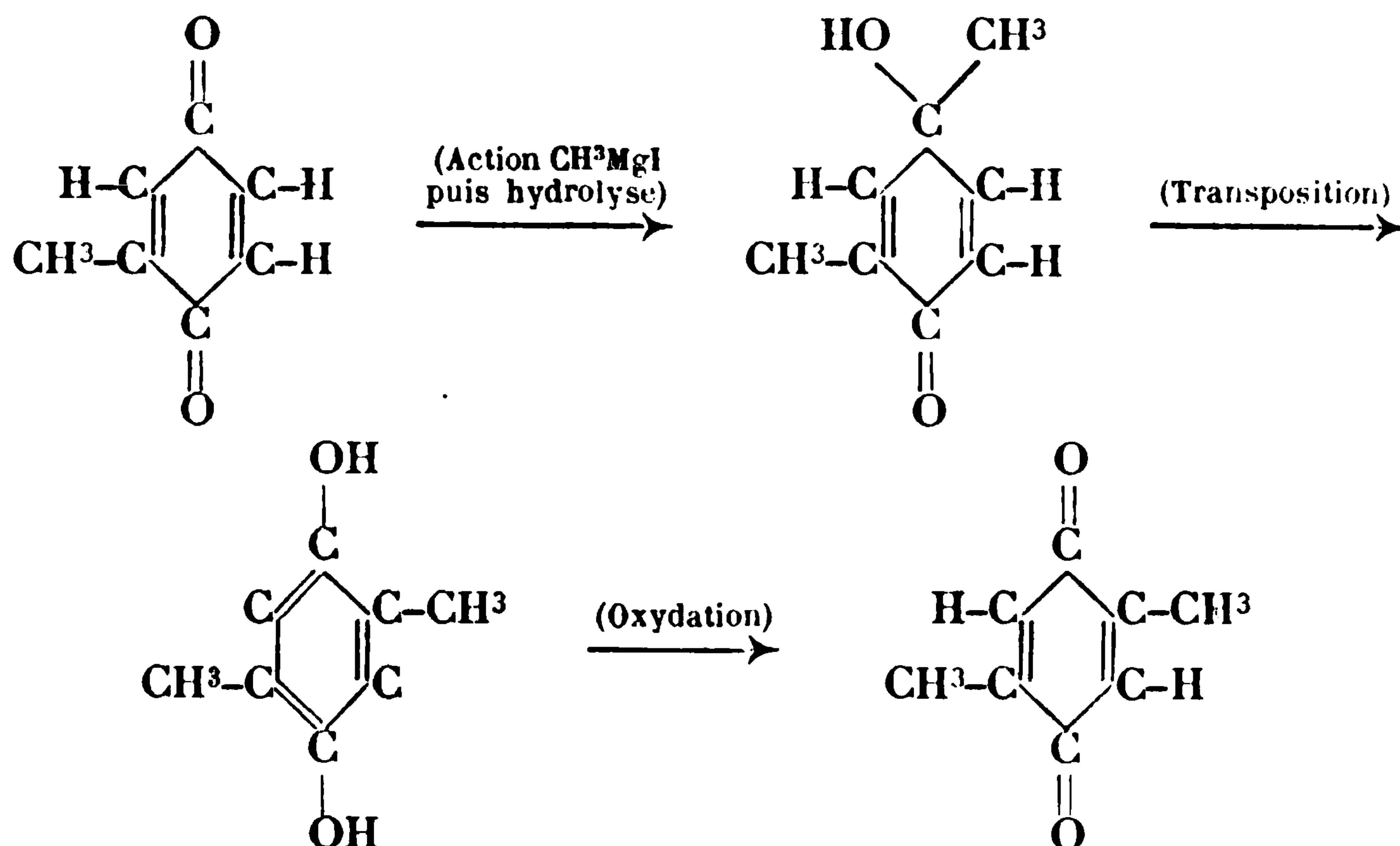
Mon attente a été déçue. Dans les mêmes conditions la β-naphtoquinone réagit tout autrement Je n'ai obtenu ici qu'un dérivé cristallin tout différent du diquinol attendu. Les recherches, que j'ai effectuées sur ce composé, prouvent qu'un seul groupe carbonyle de la β-naphtoquinone a été attaqué par le réactif de Grignard.

La proximité des deux groupes carbonyles dans cette quinone a probablement créé un empêchement stérique. Le nouveau composé

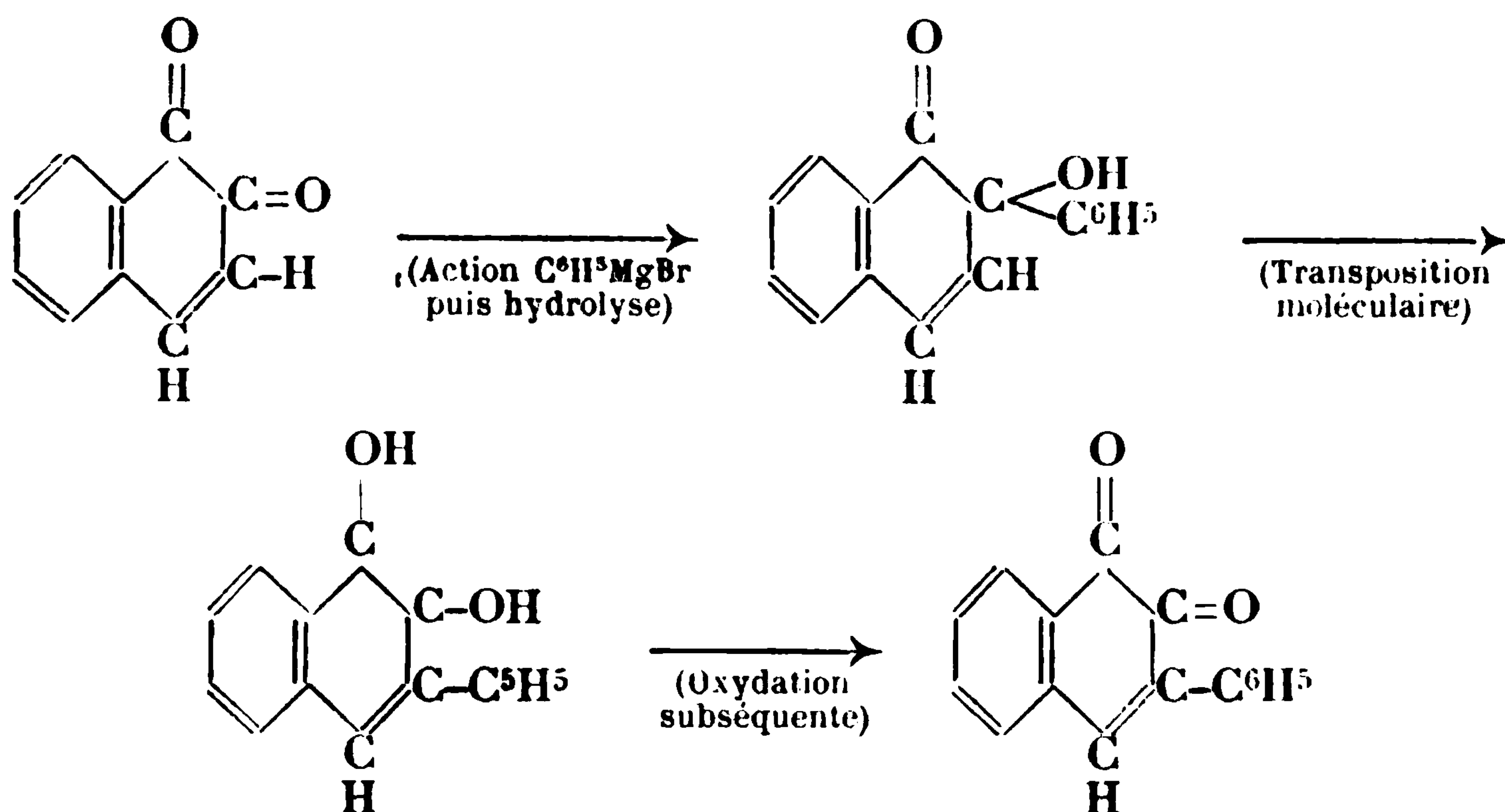
n'est pas, non plus, cependant le quinol possible mais en dérive très probablement par transposition moléculaire et oxydation subséquente.

Les analyses et la détermination de la grandeur moléculaire s'accordent avec la formule $C^{16}H^{10}O^{2}$, et à première vue, on pourrait supposer qu'il s'agit d'une phénylnaphtoquinone, dont l'obtention s'expliquerait, d'ailleurs, aisément.

On peut, en effet, rappeler ici que Bamberger et Blangey (5) ont isolé du produit de la réaction de $CH^{3}MgI$ sur la toluquinone de la *p*-xyoloquinone, dont la formation est expliquée comme suit :



On pourrait avoir de même dans le cas qui nous occupe :



Il convient, évidemment, de noter, que, par une transposition moléculaire différente, une autre phénylnaphtoquinone aurait pu

(5) *D. ch. G.*, 1903, t. **36**, p. 1625, et *Ann.*, t. **384**, p. 272.

être produite, mais nous ne pouvons nous arrêter à cette hypothèse, étant donné que le produit, tout en possédant une composition et une grandeur moléculaire en parfait accord avec une formule semblable, n'a pas les propriétés, qu'il devrait avoir, s'il possédait cette structure. Tout d'abord, contrairement à ce que l'on observe généralement chez les quinones, le produit est incolore.

Il ne réagit pas avec la paranitrophénylhydrazine. Signalons aussi, bien que cet essai soit moins probant, qu'il ne réagit pas, non plus, avec l'acide iodhydrique dans les conditions indiquées plus loin et dans lesquelles beaucoup de quinones sont réduites avec libération d'iode.

Par contre, le produit présente les propriétés d'un naphtol : il se dissout assez facilement dans une solution de KOH à la température du bain-marie et de sa solution alcaline, il est précipité, inaltéré, par addition de HCl; enfin, je suis parvenu à en préparer un dérivé monoacétylé, dont il est régénéré par saponification.

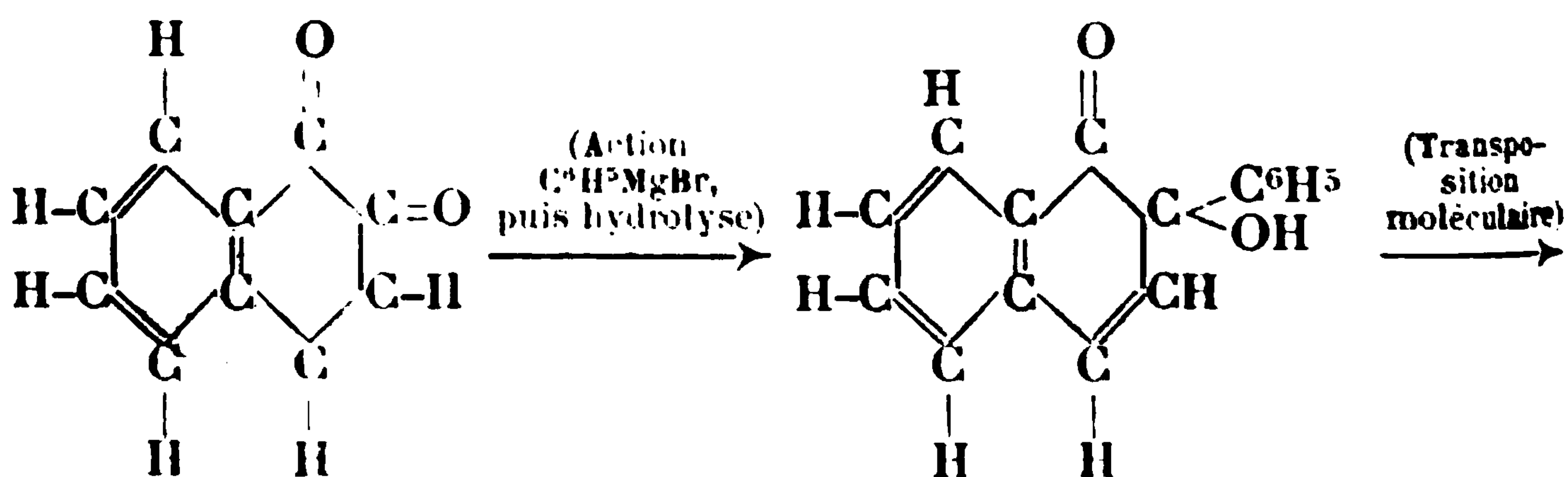
La formule d'une phénylnaphtoquinone est donc inadmissible.

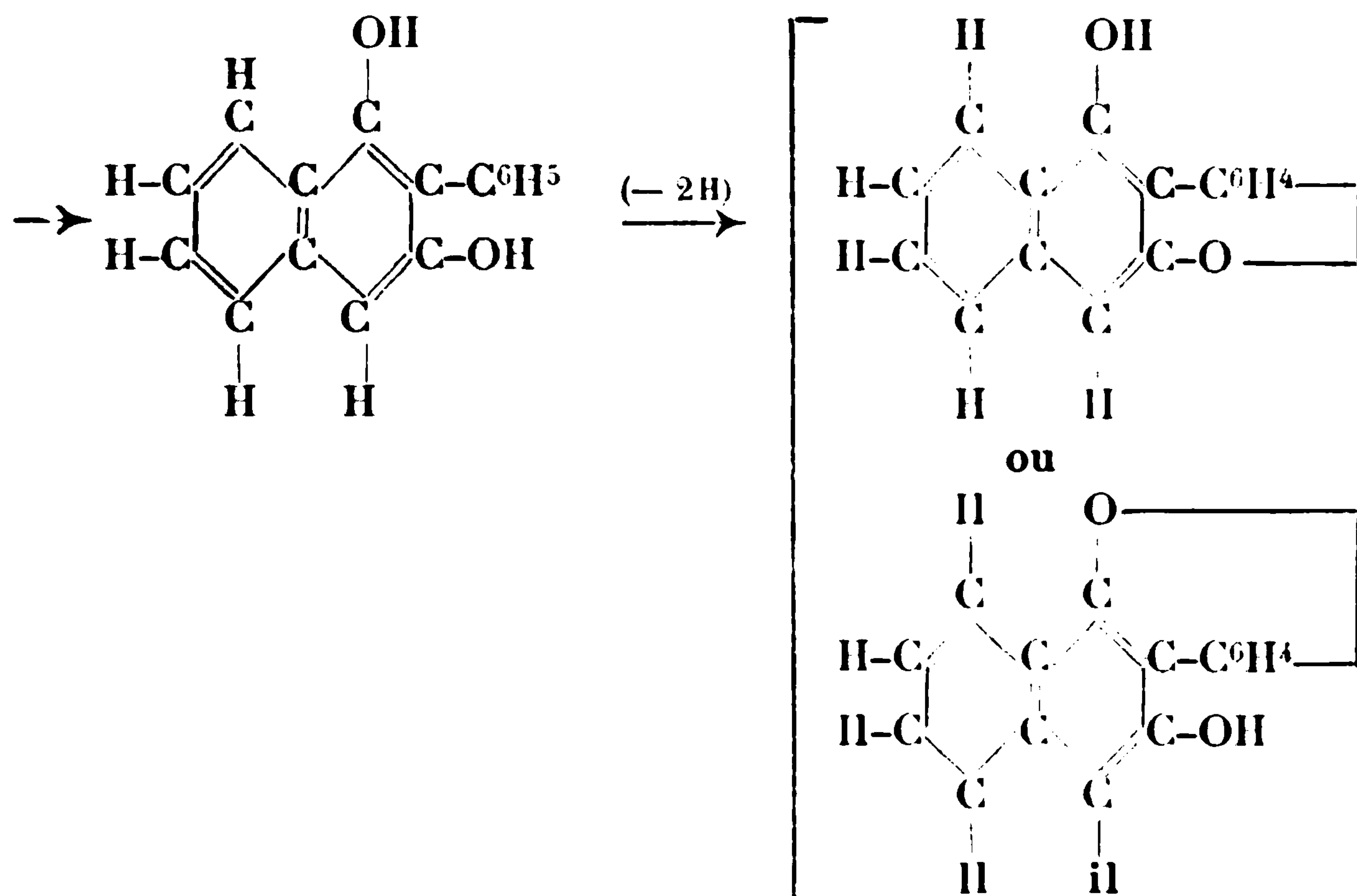
Notons, d'autre part, que l'analyse ne permet pas d'attribuer au composé la formule $C^{16}H^{12}O^{2}$, qui serait celle du quinol ou du dioxy-phénylnaphtalène, résultant de son isomérisation. En effet, pour $C^{16}H^{12}O^{2}$ on devrait avoir : C 0/0 81,35 et H 0/0 5,08 alors que deux analyses parfaitement concordantes donnent pour le composé : C 0/0 82,07 et H 0/0 4,46.

D'ailleurs, la stabilité du produit et l'absence de réaction avec la paranitrophénylhydrazine indiquent suffisamment qu'il ne s'agit pas d'un quinol; quant à l'hypothèse d'un dioxyphénylnaphtalène, elle ne s'accorde pas avec le résultat de l'acétylation, qui n'a fourni qu'un dérivé monoacétylé.

Comme la formule $C^{16}H^{10}O^{2}$ s'impose et comme il y a lieu de rejeter la structure d'une phénylnaphtoquinone, il doit s'agir d'un isomère de ce composé. Comme, d'autre part, le produit semble ne pouvoir provenir que d'une isomérisation du quinol, formé initialement, et d'une oxydation subséquente, on peut admettre que, dans ce processus, l'isomérisation a engendré deux fonctions -OH dans des positions rendant impossible la formation finale, par oxydation, d'une phénylnaphtoquinone.

Avant de conclure, je signalerai encore qu'il semble résulter d'un essai d'oxydation, décrit plus loin, que la molécule du produit ne comporte pas de groupe phényle en position α. La formule du produit paraît, finalement, pouvoir se déduire de la série de transformations suivante :





Les formules ainsi obtenues s'accordent parfaitement avec l'analyse et avec les propriétés du produit.

Malgré cela, la structure du produit reste quelque peu douteuse, d'autant plus que la dernière phase de la transformation, qui vient d'être admise, est d'une interprétation assez malaisée

a) *Réaction de C^6H^5MgBr sur la β-naphtoquinone.*

Le réactif de Grignard est préparé avec 20 gr. de magnésium, 128 gr. de bromobenzène et 500 cc. d'éther anhydre. Ce réactif est décanté dans un ballon à 2 tubulures; l'une des tubulures laisse passer un agitateur mécanique, sur l'autre est monté un extracteur de Soxhlet avec réfrigérant. Dans la cartouche de l'extracteur sont introduits 25 gr. de β-naphtoquinone. Le réactif est donc en grand excès par rapport à la β-naphtoquinone, comme dans la dernière opération faite avec l'α-naphtoquinone. La solution éthérée de réactif est portée à l'ébullition et la β-naphtoquinone est ainsi extraite progressivement dans le réactif. L'arrivée de la quinone dans le réactif ne produit guère de changement visible, au début. Après quelque temps, on constate, cependant, que la solution s'est troublée; quand la β-naphtoquinone est complètement extraite et après quelque temps de repos, on a, comme produit de réaction, une solution brune presque limpide avec un dépôt solide et presque incolore sur le fond du ballon. La masse est versée sur de la glace additionnée de 70 cc. HCl. On obtient, finalement, une solution éthérée brun rouge surnageant une solution aqueuse jaune. L'ensemble des deux solutions est filtré et on sépare ainsi une quantité insignifiante d'un produit solide vert noir. Les deux couches liquides sont séparées; la couche aqueuse est encore extraite à l'éther et la solution éthérée est finalement séchée sur $CaCl^2$ et for-

tement concentrée. Après quelque temps de repos, on obtient un dépôt plus ou moins cristallin mais très coloré. Après séparation, la concentration des eaux-mères donne, à la longue, un second jet de produit identique. La solution éthérée, réduite à un très petit volume, est, finalement, noire et très sirupeuse. Il n'a plns été possible d'en extraire autre chose qu'un peu de phénol et de diphénvie.

J'ai purifié les 2 jets de produit obtenus, d'abord en les lavant rapidement, sur entonnoir à filtration forcée, avec un peu d'alcool et enfin par cristallisation de l'alcool chaud. Cette cristallisation donne rapidement un produit pur fondant à 187° (n. c.), point de fusion qui reste constant après recristallisation du benzène.

Le rendement calculé par rapport à la β-naphtoquinoue utilisée est d'environ 25 0/0.

Analyses. — Subst., $0^{gr},2322$; H^2O, $0^{gr},0933$; CO^2, $0^{gr},6980$: H 0/0. 4.48: C 0/0. 82. — Subst., $0^{gr},2008$; H^2O, $0^{gr},0802$; CO^2, $0^{gr},6048$, H 0/0, 4.44. C 0/0. 82,14.

Moyennes des 2 analyses : H 0/0, 4.46; C 0/0, 82.07.

La grandeur moléculaire trouvée par cryoscopie dans le benzène : 235.

Ces chiffres s'accordent avec la formule $C^{16}H^{10}O^2$; en effet, en calculant pour cette formule, on trouve : H 0/0, 4,27; C 0/0, 82,05 et poids moléculaire : 234. Le produit est incolore et, cristallisé de l'alcool, il se présente, quand on l'observe au microscope, sous forme de longues aiguilles possédant les caractéristiques du système orthorhombique.

Le produit est soluble dans l'éther, le benzène et le chloroforme, peu soluble à froid dans l'alcool et l'acide acétique mais beaucoup plus soluble dans ces dissolvants à chaud, très peu soluble dans l'éther de pétrole et insoluble dans l'eau. Introduit dans une solution diluée de KOH, le produit ne se dissout que très lentement et très difficilement à froid; la dissolution est rapide, quand on chauffe légèrement au B.-M. et la solution alcaline obtenue présente une fluorescence bleue très nette. En acidulant avec HCl, on précipite le produit inaltéré.

b) *Acétylation du produit $C^{16}H^{10}O^2$ obtenu.*

Dans un petit ballon, j'ai ajouté à $1^{gr},39$ de produit 2 gr. d'anhydride acétique fraîchement rectifié, puis une dizaine de gouttes d'acide sulfurique concentré; le produit entre, ainsi, assez rapidement en solution.

On chauffe au B.-M. pendant 2 heures. La solution, devenue légèrement jaune brunâtre, est alors refroidie, additionnée prudemment d'eau froide et abandonnée au repos jusqu'à décomposition de l'anhydride acétique en excès.

Le produit de réaction est ensuite extrait au chloroforme; l'extrait est lavé jusqu'à disparition de réaction acide, séché sur Na^2SO^4 anhydre, filtré et évaporé à sec. Il reste un résidu jaune brun un peu huileux de $1^{gr},68$. De ce résidu, j'ai pu extraire par cristallisa-

tion de l'alcool absolu, après forte concentration. 0gr,8 d'un produit incolore fondant à 70-71°.

Ce produit est soluble dans tous les dissolvants organiques usuels sauf dans l'éther de pétrole.

Il cristallise de l'alcool en petites lamelles aplaties appartenant au système clinorhombique.

Analyses. — Subst., 0gr,2090; H^2O, 0gr,0900; CO^2, 0gr,5978; H 0/0, 4,78; C 0/0, 78,01. — Subst., 0gr,1624; H^2O, 0gr,0675; CO^2, 0gr,4635; H 0/0, 4,62; C 0/0, 77,84.

Moyennes des 2 analyses : H 0/0, 4,70; C 0/0, 77,93. — Calculé pour $C^{18}H^{12}O^3$, c.-à-d. pour dérivé monoacétylé de $C^{16}H^{10}O^2$: H 0/0, 4,35; C 0/0, 78,26.

La saponification du dérivé régénère le produit initiai. L'opération a été effectuée comme suit : 0gr,4 de produit d'acétylation sont dissous dans 20 cc. d'alcool. La solution est additionnée de 2 cc. environ de KOH à 40 0/0 et chauffée pendant 1 heure au B.-M. et au reflux. L'apparition presqu'immédiate d'une fluorescence bleue indique déjà qu'on retourne au produit $C^{16}H^{10}O^2$ initial.

Finalement, la solution est additionnée de 3 à 4 volumes d'eau, ce qui ne produit aucune précipitation. La solution est, enfin, acidulée avec HCl et on obtient un précipité blanc abondant, qui est recueilli sur filtre, lavé essoré et séché. Le point de fusion du produit (187°) montre qu'on est revenu au point de départ, ce que j'ai encore vérifié en prenant le point de fusion du mélange avec le produit initial. Pour ce qui concerne le rendement de cette saponification, j'ai obtenu 0gr,32 de produit de saponification en traitant 0gr,4 de produit acétylé. C'est presque le rendement théorique et il est à noter que la saponification d'un dérivé diacétylé n'aurait pas pu donner ce rendement.

Cette saponification confirme donc que le nouveau produit est bien un dérivé monoacétylé du composé initial $C^{16}H^{10}O^2$.

c) *Autres essais effectués sur le composé $C^{16}H^{10}O^2$.*

1° A la solution de 1 gr. de produit dans 50 cc. d'alcool a été ajoutée une solution de 1gr,5 de paranitrophénylhydrazine dans 40 cc. d'acide acétique.

Aucune réaction ne s'étant produite, après deux jours de repos à la température ordinaire, j'ai chauffé le mélange pendant 7 h. au bain-marie au reflux.

Aucune transformation ne s'est manifestée. Après refroidissement, j'ai dilué progressivement la solution rouge à 500 cc. avec de l'eau. J'ai ainsi précipité 0gr,98 de produit légèrement coloré en brun et fondant entre 180 et 185°. La recristallisation de ce produit de l'alcool a donné 3 jets de cristaux dont le P. F. (187°) et celui de leur mélange avec le produit initial prouvent qu'aucune transformation n'a été obtenue par la paranitrophénylhydrazine.

2° Une solution alcoolique de 0gr,25 de produit a été additionnée d'un mélange de 20 cc. KI à 10 0/0, 40 cc. d'alcool et 20 cc. HCl concentré. Aucune transformation n'a été obtenue, ni à froid, ni à

chaud. La plus grande partie du produit a été récupérée inaltérée.

3° Partant du fait bien connu que l'oxydation du α-phénylnaphtalène donne de l'acide *o*-benzoyl-benzoïqne, j'ai soumis le produit à l'oxydation par le bichromate sodique en solution acétique.

Il semblait, en effet, que si le réactif de Grignard avait introduit dans la molécule de la β-naphtoquinone un groupe phényle en α, l'oxydation aurait pu fournir également, dans ce cas, de l'acide *o*-benzoylbenzoïque.

L'opération a été effectuée en faisant bouillir pendant 4 heures une solution de 1 gr. de produit et de 4 gr. de bichromate sodique dans 30 cc. d'acide acétique.

Dans le produit de réaction, constitué presque exclusivement par un produit solide brun, très peu soluble dans la plupart des dissolvants, je n'ai pu déceler la présence d'acide o-benzoylbenzoïque.

Les recherches, qui viennent d'être exposées, ont été effectuées au laboratoire de Chimie organique de l'Université de Liége. A M. le Professeur Colson, qui le dirige, je tiens à exprimer, ici, ma profonde gratitude pour l'intérêt qu'il m'a toujours témoigné.

(Liége, août 1929.)

N° 133. — Recherches sur la présence et la répartition du titane dans les plantes phanérogames, par M. Gabriel BERTRAND et Mme VORONCA-SPIRT.

(18.9.1929.)

Principalement sous la forme d'acide titanique et de titanate de fer, le titane est contenu pour ainsi dire dans toutes les roches (1) et l'on en trouve aussi dans le sol (2). Il a été reconnu déjà, en petites proportions et à plusieurs reprises, dans des cendres végétales, notamment par Geilmann (3) et par Headden (4). Il semble toutefois, d'après les résultats publiés, que cet élément n'existe dans les plantes que d'une façon irrégulière, peut-être accidentelle. Headden pense même qu'il est entièrement introduit dans les cendres à l'état de poussières minérales, déposées à la surface des tiges et des feuilles.

Etant donné le rôle joué par le silicium dans le règne végétal, d'une part, la parenté chimique du titane et du silicium, d'autre part, nous avons cru devoir reprendre l'étude de la question, rechercher et doser le titane dans un nombre de cas assez grand

(1) Damour et Descloizeaux, *Ann. chim. phys.*, 1857, t. **51**, p. 445; Rilley, *J. chem. Soc.*, 1862, t. **15**, p. 311; Apjohn, *Chem. News*, 1872. t. **26**, p. 183; Roussel, *C. R.*, 1873, t. **77**, p. 1102, etc.

(2) Mc Caleb, *Am. chem. J.*, 1888, t. **10**, p. 1883; Dunnington, *J. Am. chem. Soc.*, 1891, t. **13**, p. 210 et *Chem. News*, 1892, t. **65**, p. 65; Fribourg et Pellet, *Bull. Ass. chim. Suc. et Dist.*, 1905, t. **23**, p. 67; Geilmann, *J. f. Landw.*, 1920, t. **68**, p. 107, etc.

(3) *J. f. Landw.*, 1920, t. **68**, p. 107.

(4) *Bull.*, n° 267, *de l'Agric. Exp. Stat. Colorado Agric. College*, 1921.

pour être en droit de formuler de premières indications générales.

Les plantes ou parties de plantes, le plus souvent alimentaires, que nous avons examinées ont toujours été soigneusement purifiées des particules terreuses et des poussières qui pouvaient en souiller la surface, puis desséchées et calcinées, suivant une technique plusieurs fois exposée à l'occasion de recherches analogues sur d'autres éléments : manganèse, zinc, nickel, cobalt, sodium, etc, (5).

Les cendres, correspondant à un poids connu de matière végétale sèche compris entre 10 et 50 grammes, ont été reprises dans la capsule de platine où elles avaient été produites par quelques cent. d'eau, additionnées d'un cent. cube d'acide sulfurique pur et de 5 gr. d'acide fluorhydrique concentrée. On a évaporé à sec au bain-marie, pour volatiliser le silicium à l'état de fluorure. Le résidu a été chauffé ensuite sur une petite flamme avec deux nouveaux cent. cubes d'acide sulfurique concentré, jusqu'à production de fumées épaisses dont on a maintenu le dégagement plusieurs minutes. Après refroidissement, le contenu de la capsule a été repris, en plusieurs fois, par une quarantaine de cent. cubes d'acide sulfurique dilué à 5 0/0 et transvasé dans une fi[illegible] jaugée de 50 cent. cubes. On a chauffé au voisinage de l'ébu[illegible]ion, en remuant, pendant quelques minutes, afin de dissoudre autant que possible le précipité. La dissolution n'a jamais été totale : il a subsisté généralement un trouble, imputable, au moins dans certains cas, à du sulfate de barynm ; parfois, il est resté un précipité appréciable de sulfate calcique.

Dans le cas où, dans un but de contrôle qui sera exposé plus loin, nous avons opéré sur de la terre fine de jardin, les cendres provenant d'un gramme de substance séchée à l'air ont été pulvérisées au mortier d'agate et mélangées avec 1 gr. de sulfate de potassium pur avant d'être soumises au traitement indiqué pour les cendres végétales.

La recherche et le dosage du titane dans la solution sulfurique des cendres ont été effectués d'après la méthode colorimétrique de Weller (6), méthode basée sur la réaction de Schönn (7), c'est-à-dire sur la transformation du titane en acide pertitanique, de couleur jaune orangé intense, à l'aide du peroxyde d'hydrogène.

Deux particularités sont à signaler ici, en vue de l'adaptation de la méthode de Weller à l'examen des cendres et du sol : la première tient à la présence de l'acide phosphorique et la seconde à la présence de fer dans les substances qui nous occupent.

D'après Walton (8) et Faber (9) l'acide phosphorique empêche la

(5) Gab. Bertrand et Mad. Rosenblatt, *Bull. Soc. chim.* (4), 1921, t. **29**, p. 910; Gab. Bertrand et M. Mokragnatz, *Ibid.*, 1925, t. **37**, p. 554, Gab. Bertrand et J. Perietzeanu, *Ibid.*, 1927, t. **41**, p. 709; Gab. Bertrand et Mad. Rosenblatt, *Ibid.*, 1928, t. **43**, p. 1133; Gab. Bertrand et B. Benzon, *Ibid.*, 1929, t. **45**, p. 158.

(6) *D. ch. G.*, 1882, t. **15**, p. 2592.

(7) *Zeit. f. anal. Chem.*, 1871, t. **9**, p. 41 et 330.

(8) *J. Am. chem. Soc.*, 1907, t. **29**, p. 48.

(9) *Chem. Zeit.*, 1907, p. 263.

réaction du peroxyde d'hydrogène avec le titane. Nous n'avons pas trouvé cette action empêchante très intense; néanmoins nous avons toujours déterminé la quantité d'acide phosphorique contenue dans un deuxième échantillon de cendres de manière à pouvoir introduire cette quantité, sous la forme de phosphate acide de potassium, dans la solution titrée de titane qui sert de terme de comparaison au moment du dosage colorimétrique.

Voici comment nous avons déterminé l'acide phosphorique : 1 gr. de matière végétale fraîche a été incinéré avec les précautions décrites plus haut, les cendres blanches ont été reprises par quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré, on a évaporé à sec au bain-marie, repris par l'acide nitrique à 20 0/0 et filtré pour séparer la silice. Dans le liquide, on a précipité le phosphore sous la forme de phosphomolybdate d'ammoniac d'après la méthode de Woy (8). Le précipité a été filtré et lavé avec une solution de nitrate de potassium à 1 0/0 jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne soit plus acide. On a placé alors le filtre et son contenu dans le vase où la précipitation avait été faite; on a recouvert avec un excès de soude $n/10$ et porté à l'ébullition que l'on a maintenue jusqu'à élimination complète de l'ammoniac. On a titré enfin avec de l'acide sulfurique $n/10$ en présence de quelques gouttes de phtaléine du phénol. C'est le nombre obtenu de cette manière et calculé en P^2O^5 pour cent de matière fraîche que l'on trouve dans le tableau donné plus loin.

Contrairement à l'acide phosphorique, les sels de fer gênent la détermination du titane en apportant à la solution une coloration jaune voisine de celle de l'acide pertitanique. Le meilleur moyen de parer à cet inconvénient est de transformer les sels ferriques en complexes incolores par une addition convenable d'acide phosphorique (9). Ainsi, quand la solution acide des cendres apparaît colorée en jaune, on y verse peu à peu, à la burette, une solution de phosphate acide potassium titrée (à 0gr,250 de sel par cent. cub.), jusqu'à décoloration. On note le volume de solution phosphorique employée et l'on en tient compte, plus tard, en l'ajoutant à la solution de titane titrée qui sert de terme de comparaison.

Maintenant que la manière de préparer la solution acide des cendres a été décrite, voici comment l'on procède pour déceler et pour doser le titane dans cette solution. On ajoute 1 cent. cube d'eau oxygénée pure (perhydrol) et l'on complète à 50 cent. cubes avec de l'acide sulfurique à 5 0/0. S'il y a du titane, il apparaît immédiatement une coloration jaune. En solution simplement sulfurique et en opérant sur 50 cc., la coloration est déjà perceptible, au moins par comparaison avec la solution sulfurique non additionnée de titane, quand il y a 0mgr,03 et même 0mgr,025 de métal présent. Si la

(10) Selon Treadwell, *Manuel de Chim. anal.*, 4e éd. franç., 1924, t. 2, p. 402.

(11) D'après une technique déjà utilisée par Gab. Bertrand et Mediggreceanu pour doser colorimétriquement le manganèse en présence du fer, *Bull. Soc. chim.* (4), 1912, t. 11, p. 857.

concentration atteint $0^{mgr}05$, la coloration est reconnaissable directement. Enfin, avec $0^{mgr},10$ de titane, la coloration est assez forte pour être perçue aussitôt et sans comparaison par l'œil le moins averti (11 *bis*).

Pour le dosage, on opère par comparaison. On prépare d'abord une solution de $0^{gr},100$ de titane dans un litre d'acide sulfurique à 5 0/0 en chauffant. suivant Weller (10), du titanofluorure de potassium cristallisé avec de l'acide sulfurique pur, de manière à chasser tout le fluor, et en diluant. On verse des volumes connus de cette solution dans des fioles jaugées de 50 cc. contenant déjà la même quantité d'acide phosphorique (à l'état de phosphate acide de potassium) qui se trouve dans la solution de cendres étudiée ; on ajoute un 1 cent. cube de peroxyde d'hydrogène et l'on complète avec de l'acide sulfurique à 5 0/0. Afin d'obtenir une comparaison aussi bonne que possible, il est recommandable de filtrer la solution de cendres à travers un filtre préalablement lavé avec quelques centimètres cubes d'acide sulfurique à 5 0/0. Les solutions jaunes pertitaniques se conservent plusieurs jours, du moins à la lumière diffuse. Elles résistent même assez bien à l'action directe du soleil.

Nous avons effectués nos dosages à partir de prises d'essais contenant, en général, de $0^{mgr},025$ à $0^{mgr},50$ de titane, parce que c'est entre ces limites que les comparaisons nous ont paru les meilleures; nous avons donc pris de 10 à 50 gr. de matières sèches pour les parties vertes de plantes (feuilles ou tiges feuillues), 50 ou 100 gr. pour les graines, etc.

Les analyses dont les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous ont porté sur 55 espèces de monocotylédonées et de dicotylédonées, originaires de régions et de terrains différents. Quelques-unes : avoine, maïs, blé, lilas, sarrazin, betterave, colza, haricot, luzerne et trèfle, provenaient du jardin de l'Institut Pasteur et s'étaient, par conséquent, développées dans la même terre. Nous avons dosé le titane dans un échantillon moyen de cette terre, préalablement séchée à l'air et passée à travers un tamis de 10 mailles au centimètre. Nous avons trouvé :

Humidité volatile à + 106°...........	3.70	0/0
Perte par chauffage au rouge........	18.60	—
Cendres.............................	77.70	—
Titane..............................	0.0009	—

Comme nous avons déterminé le titane sur 10 gr. de matières scèhes des espèces en question, il est facile de calculer que si tout le métal trouvé avait été introduit dans les cendres sous la forme de terre du jardin, il aurait fallu qu'il resta plus de $0^{gr},200$ de cette terre à la surface, des feuilles de betterave et près de $0^{gr},300$ à la

(11 *bis*). Le vanadium donne aussi une réaction colorée avec le peroxyde d'hydrogène (voir à ce sujet : Meyer et Pawletta, *Zeits. anal. Chem.*, 1926, t. 69, p. 15). La sensibilité de cette réaction est à peu près aussi grande que celle du titane, mais la coloration obtenue est *rouge* brun et non *jaune* orangé.

TABLEAU (13).

	Ti en milligr. par kilogr.		
	de matières		de cendres
	fraiches	sèches	
Avoine (*Aven. sat.* L.), graine	1,2	1,3	35,5
— —, partie aérienne fl.	0,8	4,8	50,8
Froment (*Trit. sat.* L.), graine n° 1	0,7	0,9	45,0
— —, — n° 2	0,8	0,9	50,8
— —, son	4,2	4,6	63,2
— —, gros son (8 0/0)	0,9	1,0	14,4
— —, fin son (2,47 0/0)	1,8	1,9	31,3
— —, remoulage bl. (4,50 0/0)	1,2	1,3	27,7
— —, — bis (5,200/0)	1,2	1,3	23,4
— —, farine (76,5 0/0)	0,3	0,3	58,8
— —, germe (0.14 0/0)	ind.	ind.	ind.
— —, partie aérienne fl.	1,3	6,0	66,3
Maïs (*Zea maïs* L.), graine	1,3	1,4	109,0
— —, partie aérienne, fl.	0,4	4,8	51,8
Orge (*Hord vulg.* L.), graine	0,8	0,9	33,6
Riz (*Oriza sat.* L.), graine polie	ind.	ind.	ind.
— —, son	24,0	26,1	149,0
Seigle (*Secale cer.* L.) graine	0,7	0,8	32,2
Datte (*Phoen dact.* L.), sans le noyau	0,3	0,6	17,8
Ail (*All. sat.* L.), bulbe	2,2	6,0	132,2
Oignon (*All. cepa* L.), bulbe sans racine	0,8	9,3	140,0
— —, feuille	0,2	4,8	75,0
Banane (*Musa parad.* L.), partie comestible	ind.	ind.	ind.
— —, écorce du fruit	0,6	4,8	30,0
Noisetier (*Coryl. avell.* L.), amande entière	0,4	0,5	24,7
Noyer (*Jug. reg.* L.), amande entière	ind.	ind.	ind.
Figuier (*Fic. car.* L.), feuille	2,5	12,0	110,0
Oseille (*Rum. acetosa* L.), tige feuillue	1,0	18,0	90,2
Sarrazin (*Polyg. fag.* L.), fruit entier	2,7	3,0	87,1
— —, partie aérienne fl.	0,8	6,6	63,3
Betterave (*Beta vulg.* L.), partie aérienne fl.	1,3	15,0	56,0
— —, racine	1,2	8,0	98,3
Epinard (*Spinac. oler.* L.), feuille	0,6	12,0	42,0

(13) Les cas où le titane était en trop petite proportion pour être décelable et, par conséquent, dosable, sont indiqués dans le tableau par le mot : indécelé (en abrégé : ind.).

Les parties aériennes dont il est fait mention ont été recueillies le plus souvent au moment où la plante était en fleurs; cette circonstance est alors rappelée par le mot : fleurie (en abrégé : fl.).

	Ti en milligr. par kilogr.		
	de matières		de cendres
	fraiches	sèches	
Pomme de terre (*Solan. tub.* L.), tuberc. entier.	0,5	1,8	42,6
Lilas (*Syring. vulg.* L.), tige de l'année......	3,0	6,0	145,0
— —, feuille...............	2,7	9,0	143,0
Artichaut (*Cinar. scol.* L.), tige feuillue.....	5,2	42,0	303,0
— —, réceptacle, bractées externes..	0,5	3,0	52,6
— —, réceptacle, bractées moyennes.	0,4	3,0	44,6
— —, réceptacle, bractées centrales..	0,1	1,5	13,3
— —, fond comestible.	ind.	ind.	ind.
Endive (*Cichor. end.* W.), partie aér. étiolée n. fl.	0,18	3,7	41,7
Laitue pommée (*Lact. sat.* L.), feuill. externes.	1,8	27,0	160,0
—, — internes.	0,6	7,0	40,5
Pissenlit étiolé (*Tarax. off.* Wigg.), part. aér. fl.	0,4	6,0	66,4
Mâche (*Valerianella olit.* Poil.), part. aér. n. fl.	3,6	48,0	336,0
Café (*Coffea arab.* L.), graine...............	4,2	4,8	116,0
Carotte (*Dauc. car.* L.), feuille...............	4,2	30,0	200,0
— —, racine...............	0,4	4,6	75,0
Panais (*Pastin. sat.* L.), partie aérienne fl.....	2,1	15,0	70,1
— —, racine...............	0,4	1,9	36,2
Abricotier (*Armen. vulg.* Lamm.), péricarpe charnu..............................	0,3	2,4	25,8
Amandier (*Amygd. comm.* L.), tige jeune......	2,2	4,8	89,4
— —, feuille.........	2,8	15,0	116,5
— —, amande sèche avec son tégument........................	1,2	1,3	36,7
Cerisier (*Ceras. vulg.* Mill.), péricarpe charnu.	ind.	ind.	ind.
— —, pédoncule........	2,2	9,0	38,2
Fraisier (*Frag. vesc.* L.), tige feuillue.........	2,6	10,0	176,0
— —, réceptacle fructifère.	3,4	48,0	967,0
Pommier (*Malus comm.* Poir.) (du Canada), fruit entier................................	0,1	0,9	32,8
Poirier (*Pir. comm.* L.), tige jeune............	2,7	6,0	62,2
— —, feuille...............	4,6	10,8	143,0
— —, (William) fruit entier.	0,06	0,6	2,5
Prunier (*Prun. dom.* L.), tige jeune.......	2,7	6,0	99,6
— —, feuille...........	4,2	5,0	80,2

	Ti en milligr. par kilogr.		
	de matières		de cendres
	fraîches	sèches	
Prunier (*Prun. dom.* L.), péricarpe (reine-claude)	0.08	0.7	14.2
Pêcher (*Pers. vulg.* Mill.), péricarpe	1.2	8.0	293.0
Arachide (*Arach. hyp.* L.), graine entière	0.3	0.31	16.1
Haricot (*Phas. vulg.* L.), feuille	2.7	21.0	115.0
— — , graine entière	1.3	1.5	39.1
Lentille (*Erv. lens* L.), graine entière	2.7	3.0	105,0
Luzerne (*Medic. sat.* L.), partie aérienne fl.	0.7	3.6	24,0
Pois (*Pis. sat.* L.), partie aérienne fl.	0.6	4.8	51,7
— — , graine entière	0,7	0.78	18,0
Trèfle (*Trif. rep.* L.), parte aérienne fl.	0.4	3.0	29.2
Vesce (*Vicia sat.* L.), graine entière	3,0	3.3	115,0
Maté (*Ilex parag.* Hook.), feuille et rameau	150.0	164.4	2332,0
Citronier (*Cit. limm.* Risso), fruit entier	0,2	1.5	34,3
— — , jus du fruit	ind.	ind.	ind.
Oranger (*Cit. aur.* Risso), fruit entier	0,09	0.6	5,4
Vigne (*Vit. vin.* L.), tige jeune	0,1	1,2	19,2
— — , feuille	4,2	18,0	237,0
— — , raisin blanc, jus	0,3	4,2	76.2
— — , — — , pépin	1.2	2,1	87.5
— — , — — , peau	0,7	3.0	98.5
— — , — — , pédoncule	3.6	16,2	247.0
Cacaoyer (*Theob. cac.* L.), graine entière (14)	48,0	51.4	878,0
— — , cotylédon seul	ind.	ind.	ind.
Thé (*Thea sin.* L.), de Ceylan	5,4	7,2	98.7
Tilleul (*Tilia europ.* L.), bois	1,3	3,6	82,0
— — , tige feuillue	6,9	21,0	176.0
Colza (*Brass. nap. oler.* D. C.), partie aér. fl.	0,4	3,9	28.5
— — , graine entière	3,6	3,8	89.2
Chou (*Brass. ol. cap.* D.C.), feuille externe	0,2	1,5	15.1
— — , — moyenne	0,1	1,2	11.4
— — , — centrale	0,1	1.2	11,8
— — , cœur	0,1	0,9	9,9
Navet (*Brass. nap. esc.* D.C.), feuille	2,8	36,0	212.0
— — , racine	0,5	6,0	87.0
Radis rose *Raphan. sat.* L.), racine	0,3	8,0	50,5

(14) Nous reviendrons plus tard sur ce cas particulier.

surface des feuilles de haricot. C'est une cause d'erreur que nous n'avons certainement pas commise. Etant donné le soin avec lequel nous avions nettoyé les plantes que nous avons analysées, il est probable qu'il ne restait que des milligrammes et tout au plus quelques centigrammes de particules terreuses dans les cas les moins favorables. Du titane est donc réellement contenu dans les tissus des plantes. La présence du métal dans certains de ces tissus ou dans des organes protégés comme les graines écarte aussi l'objection, au premier examen acceptable, d'une contamination des matériaux étudiés par des poussières.

De ce qui a été rapporté plus haut et des chiffres contenus dans le tableau, il est possible de tirer les conclusions suivantes :

1° Le titane se rencontre dans toutes les plantes phanérogames et il y en a généralement assez pour que l'on puisse le doser dans les divers organes (sauf exception, entre quelques centièmes de milligrammes et 5 à 6 milligrammes par kilogramme de matière fraîche).

Les quelques résultats négatifs que nous avons enregistrés proviennent de parties spéciales de plantes (pulpe de banane, jus de citron, fond d'archichaut, germe de cacao et de blé, riz poli) dont nous n'avons pas toujours pu, dans ces premières recherches, examiner une prise d'essai suffisante (10 gr. et au-dessous), mais qui, en tout cas, appartiennent à des espèces dans les autres parties desquelles nous avons réussi sans difficulté à doser le titane;

2° Comme dans le cas du fer, du manganèse, du zinc, etc., ce sont les parties vertes et surtout les feuilles qui sont les plus riches en métal (15). Lorsqu'on analyse séparément les feuilles vertes et les feuilles étiolées d'une même plante, par exemple les feuilles extérieures et les feuilles intérieures d'un chou, on trouve que les premières contiennent deux fois plus de titane que les secondes ($0^{mgr},2$ au lieu de $0^{gr},1$ par kilogramme frais). La relation entre la teneur des feuilles en chlorophylle et leur teneur en métal est aussi générale dans le cas du titane que dans celui du zinc récemment signalé par l'un de nous en collaboration avec B. Benzon (16). C'est ainsi que les bractées extérieures, moyennes et intérieures du capitule comestible de l'artichaut, de moins ea moins riches en chlorophylle, contiennent respectivement $0^{mgr},5$, $0^{mgr},4$ et $0^{mgr},1$ de titane par kilogramme de matière fraîche; que les feuilles extérieures de la laitue pommée en renferment $1^{mgr},8$ et celles du cœur seulement $0^{mgr},6$; que des feuilles vertes de poirier, de prunier, de vigne, de carotte, de mâche, d'amandier, de navet, de lilas, de haricot, de figuier ont présenté des teneurs allant de $4^{mgr},6$ à $2^{mgr},5$, tandis que des feuilles de pissenlit presque étiolées ne contenaient plus que $0^{mr},4$ et des feuilles d'endive entièrement

(12) *Loc. cit.*

(15) Geilmann (*loc. cit.*). avait déjà remarqué la richesse relative des feuilles en titane.

(16) Gab. Bertrand et B. Benzon, *Bul. Soc. chim.* (4), 1929, t. 45, p. 168.

étiolées que $0^{mgr},18$, chiffres toujours rapportés au kilogramme de matière fraîche ;

3° Les graines donnent lieu, au sujet de leur richesse relative en titane, à des observations tout à fait comparables à celles qui ont été faites au sujet du zinc (17). Dans les céréales, par exemple (seigle, froment, orge, avoine, maïs), où il y a de $0^{mgr},7$ à $1^{mgr},5$ de titane par kilogramme de grains entiers, presque tout le métal est localisé dans les téguments. Le son de froment renferme $4^{mgr},5$ de titane, tandis que la farine (à 76,5 0/0 d'extraction) n'en contient plus que $0^{mgr},3$. Le son de riz offre une teneur de 25 mgr. de titane par kilogramme, mais l'amande de riz préparé, le riz poli, est si pauvre qu'il ne nous a pas donné de réaction positive en opérant sur 50 grammes.

Les graines de sarrazin ($2^{mgr},7$), de légumineuses (pois, haricot, lentille, vesce (jusqu'à 3 mgr.), sont plus riches que les céréales. Par contre, nous avons trouvé très peu de titane dans l'arachide, dans la noisette ($0^{mgr},3$ et $0^{mgr},4$, téguments compris) et nous n'avons pu le déceler dans les cotylédons de la noix et du cacao ;

4° Les parenchymes, qui servent surtout à l'emmagasinement des réserves, sont assez pauvres en titane. C'est ainsi que dans les racines alimentaires du radis rose, de la carotte, du panais et du navet, il n'y a que de $0^{mgr},3$ à $0^{mgr},5$ de titane par kilogramme frais ; dans le tubercule de la pomme de terre de Hollande $0^{mgr},0$[illegible], dans la chair comestible de l'orange, de la poire, de la prune, de la pomme, de l'abricot, que de $0^{mgr},06$ à $0^{mgr},3$, toujours par kilogramme de substance fraîche.

Cependant les bulbes de l'oignon et de l'ail, formés il est vrai de feuilles modifiées, ont présenté des teneurs de $0^{mgr},8$ et de $2^{mgr},2$;

5° Dans la partie aérienne de plantes annuelles entières, récoltées au moment de la floraison, la proportion de titane est voisine du milligramme par kilogramme à l'état frais ; par exemple, dans le trèfle rouge, le maïs et le colza $0^{mgr},4$, dans le pois $0^{mgr},6$, dans la luzerne $0^{mgr},7$, dans l'avoine et le sarrazin $0^{mgr},8$, dans l'oseille $1^{mgr},0$, dans le froment $1^{mgr},3$.

Si donc, en résumé, le titane est un élément physiologique, comme le fer et le manganèse, c'est à la concentration du millionième environ du poids de la matière vivante qu'il intervient dans les phénomènes nutritifs des plantes phanérogames.

(17) *Ibid.*

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 8 NOVEMBRE 1929.

Présidence de M. DELÉPINE, *président*.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Henri GRIFFON, pharmacien lieutenant, pharmacien supérieur, licencié ès sciences, 3, rue de Chéron, à Paris, 17e, présenté par MM. LEULIER et PRECEPTIS.

M. N. JOANID, docteur ès sciences, chimiste légiste à l'Institut médico-légal, 9, rue Cauzosi, à Bucarest; le LABORATOIRE DE PHARMACIE CHIMIQUE ET INDUSTRIELLE, 135, calea Victorici, à Bucarest;

présentés par MM. A. MAVRODIN et N. MAXIM.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Hydrogen ions, de BRITTON (*Editeur :* CHAPMAN et HALL, Londres).

Die ætherischen öle, de GILDEMEISTER et HOFFMANN, 3e éd., t. 2.

Betriebsmittelkunde für Chemiker, de M. DOLCH (*Editeur* : O. SPAMER, Leipzig).

Traité de Chimie organique, de TCHITCHIBABINE (en russe).

La grande œuvre de la Chimie, édité par Chimie et Industrie.

Contribution à l'étude des charbons actifs, thèse d'ingénieur-docteur, de G. SIMONIN.

Contribution à l'étude de l'oxydation des halogénures organiques et des alcools correspondants, thèse de doctorat de J. PIERRON.

Contribution à l'étude des colorants dans la série du fluorène, thèse de doctorat de M. SPILFOGEL.

Recherches spectrochimiques sur quelques porphyrines animales, de E. BOIS.

Les plis cachetés suivants ont été déposés :

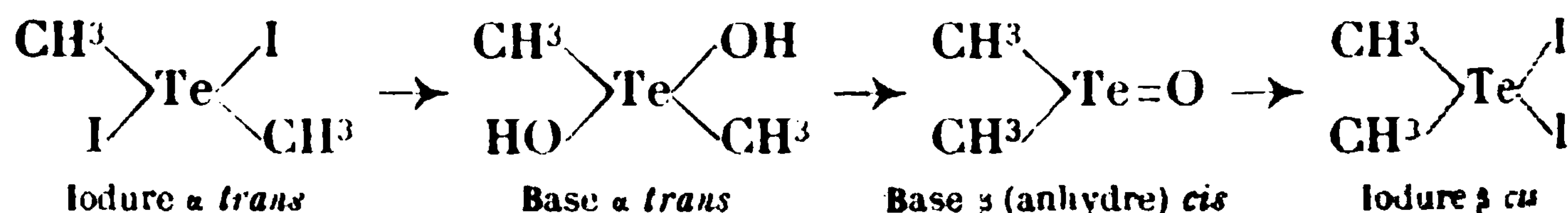
No 513, par M. MAILLARD, le 30 juillet 1929; no 514, par M. SORNET, le 5 août 1929; no 515, par MM. Ch. GARNIER et fils, le 28 juillet 1929; no 516, par M. E. ANDRÉ, le 3 octobre 1929; no 517, par M. BOUSSET, le 18 octobre 1929.

Constitution des dérivés quadrivalents du tellure.

M. T. M. LOWRY expose ce qui suit :

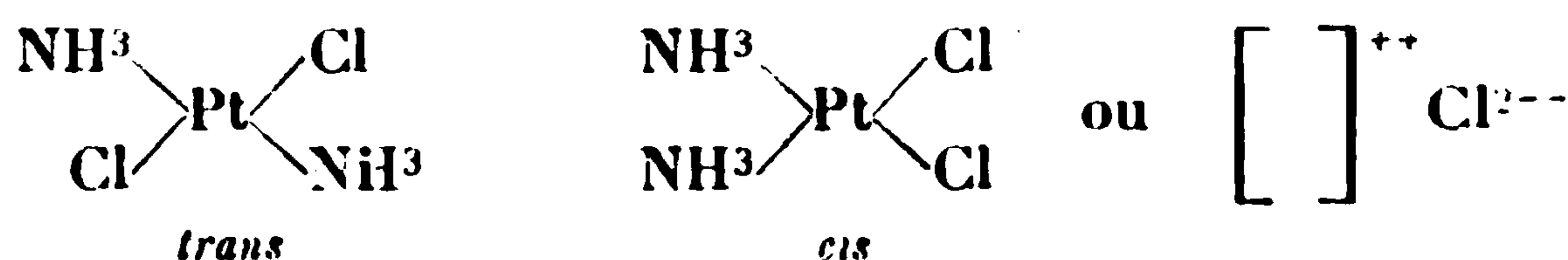
Il y a environ 9 ans. M. Vernon découvrit, dans le laboratoire du professeur Pope, à Cambridge, l'existence de 2 séries de corps iso-

mères parmi les composés quadrivalents du tellure et les formula comme suit :



Iodure α *trans* Base α *trans* Base β (anhydre) *cis* Iodure β *cis*

Vernon a comparé ses composés aux dérivés quadrivalents du platine ou du palladium, auxquels Werner avait assigné des formules planes carrées :



trans *cis*

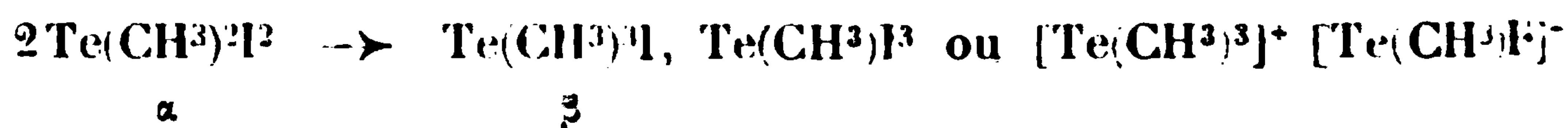
Tout le monde a donc admis avec lui que les dérivés quadrivalents du tellure devaient avoir une configuration plane, c'est-à-dire dans laquelle toutes les valences sont dans un même plan. Tout essai de les résoudre en formes optiquement actives semblait donc inutile.

Vers la fin de l'an passé, Drew a démontré que la « transformation Vernon » n'est pas une transformation stéréoisomérique comme Vernon l'avait supposé, mais qu'elle dépend de la migration d'un groupement méthyle, tout comme la migration pinacolique bien connue :



$$HO{-}C(CH^3)^2{-}C(CH^3)^2OH \longrightarrow C(CH^3)^3{-}CO{-}CH^3$$

nous l'écrivons donc comme suit :



$$\underset{\alpha}{2Te(CH^3)^2I^2} \longrightarrow \underset{\beta}{Te(CH^3)^4I,\ Te(CH^3)I^3} \text{ ou } [Te(CH^3)^3]^+\ [Te(CH^3)I^4]^-$$

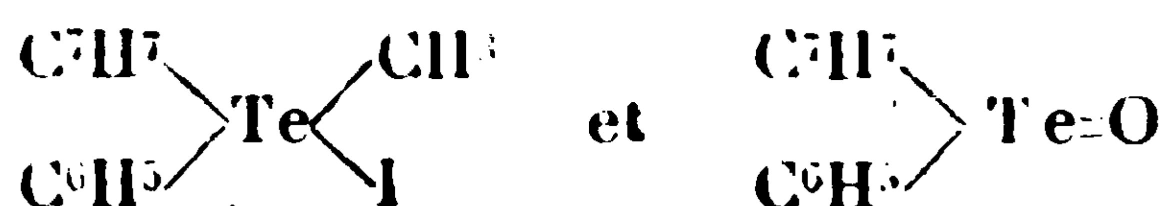
Avant que ces résultats soient publiés, M. GILBERT et moi avions déjà de bonnes raisons de douter de la configuration plane. Pour éclaircir ce point, nous avons entrepris deux séries de recherches, l'une aurait conduit à des composés optiquement actifs dans le cas où la configuration eût été planaire, l'autre aurait conduit à des composés actifs dans le cas d'une configuration tétraédrique.

Dans la première série de recherches, nous nous proposions de combiner le tellure avec les 2 corps suivants :



ces expériences ont été abandonnées.

Pour la 2e série de recherches, nous avons utilisé les corps :



préparés par M. Lederer dans le laboratoire du professeur Chavannes, à Bruxelles, et nous avons essayé de les dédoubler au moyen des acides camphre-sulfoniques. Une série de courbes montre que le *d*-bromocamphre-sulfonate de tolylphénylméthyltelluronium est moins actif que l'acide libre, mais que le pouvoir rotatoire moléculaire de ses solutions croît pendant une certaine période et devient constant quand il est égal à celui de l'acide. Ce sel contient donc un cation lévogyre instable uni à un anion lévogyre stable. En préparant l'iodure de ce sel, on trouve une mutarotation de même étendue, mais un peu plus rapide. En faisant usage de l'acide camphre-β-sulfonique on obtient quelquefois un iodure dextrogyre, quelquefois un iodure inactif.

L'oxyde de tolylphényltellure a donné aussi des sels avec les ac. *d* et *l*-camphre-β-sulfoniques et de ces sels on a précipité les oxydes en formes optiquement actives de signes opposés à ceux des acides, c'est-à-dire que l'acide dextrogyre a donné un oxyde lévogyre et inversement.

Ces observations fournissent une preuve frappante et irréfutable : 1° Que les composés quadrivalents du tellure possèdent une configuration tétraédrique comme ceux du soufre; 2° que la double liaison des oxydes telluriques est, non pas symétrique et non-polaire, mais bien dissymétrique et semi-polaire, précisément comme dans les sulfoxydes préparés en formes optiquement actives par Philipps et dont j'ai déjà parlé à la Société chimique (*Bull.* [4], t. **39**, p. 203).

On pourrait me demander si, après avoir démontré l'inexactitude de la configuration plane des dérivés quadrivalents du tellure, j'espère en faire autant pour les dérivés du platine et du palladium. Je pense que non, car les preuves chimiques données par Werner ont été appuyées par des preuves physiques à l'aide des rayons X. En particulier Dickinson a trouvé une configuration tétraédrique de l'anion dans les cristaux cubiques de :



$$K^2[ZnC^4N^4],\ K^2[CdC^4N^4],\ K^2[HgC^4N^4]$$

mais une configuration plane dans les cristaux, du système tétragonal, des composés platineux et palladeux :



$$K^2[PdCl^4],\ K^2[PtCl^4],\ Am^2[PtCl^4]$$

et je regarde ces observations comme étant beaucoup trop bien fondées pour être renversées.

A la suite de cette communication, une discussion s'engage à laquelle prennent part MM. Lowry, Kirrmann, Lucas, Daumois.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 134. — Sur la préparation de quelques sels organiques de bismuth et en particulier sur une méthode d'obtention des composés très dissociables; par M. PICON.

(14.10.1929.)

Dans une précédente communication (1) nous avons donné la préparation de sels de bismuth solubles dans l'huile et nous avons indiqué que pour le camphocarbonate, par exemple, le sel pur s'obtient par l'action de l'acide camphocarbonique sur de l'oxyde jaune de bismuth anhydre en présence d'eau, puis reprise par de la benzine, alors que la méthode de double décomposition effectuée en milieu glycériné conduit à un produit contenant comme impuretés une petite quantité de sels alcalins.

Dans cette nouvelle note nous examinerons la préparation des sels de bismuth formés à partir des acides suivants : octylique, palmitique, ricinoléique, sulforicinique, pinonique, cyclohexanol-acétique, camphoroxalique. Nous verrons que, dans la plupart des cas, la méthode par double décomposition en milieu glycériné qui nous a permis autrefois d'obtenir des sels de bismuth cristallisés purs, en particulier le valérianate basique, fournit, pour certains des acides précédents, des sels amorphes qu'il est impossible de purifier totalement et de priver d'une petite quantité de sels de sodium; dans certains cas, en outre, il y a dissociation des sels neutres.

Nous avons donc spécialement étudié dans ces recherches la méthode de préparation par action directe de l'acide sur l'oxyde de bismuth jaune anhydre. Nous avons, du reste, remarqué que la réaction ne s'effectue pas entre les corps secs mais qu'elle devient très nette et plus ou moins rapide, suivant les cas, lorsque l'on ajoute une petite quantité d'eau, la présence de traces d'eau seulement ne suffisant pas.

Carbonate basique. — L'oxyde jaune anhydre de bismuth Bi^2O^3 est, en effet, facilement attaqué par les acides en présence d'eau. Nous avons pu constater que l'acide carbonique lui-même se fixait. En chauffant l'oxyde dans le vide à une température de 500° on peut doser volumétriquement l'acide carbonique qu'il contient (2). Ce produit, soigneusement préparé en l'absence de matières orga-

(1) M. PICON, *Journ. Pharm. chim.* (8), 1928, t. 8, p. 206.

(2) Au-dessus de 500°, à partir de 540° exactement, il y a même dans le vide de la trompe à mercure dissociation de l'oxyde de bismuth en oxygène et en métal qui se volatilise et se condense dans les parties froides du four. DAMM et KRAFFT en 1907, (*D. ch. G.*, t. 40, p. 4775) on signalé cette dissociation dans le vide à partir de 650° seulement.

niques, contient toujours après dessiccation à l'air environ 0,5 0/0 d'acide carbonique, mais ce gaz peut se fixer dans des proportions beaucoup plus fortes si l'on fait barboter l'acide gazeux dans une suspension de l'oxyde dans l'eau et en chauffant au B.-M. bouillant. Après une 1/2 heure il s'est fixé en poids 1,14 0/0 de gaz carbonique, 2,21 après 1 heure, 4,64 après 3 heures, 5,12 après 12 heures, 6,02 après 100 heures et 6,6 après 140 heures.

Le carbonate basique de bismuth $CO^3(BiO)^2$ contient 8,66 0/0 d'acide carbonique; l'action de ce gaz sur l'oxyde jaune conduit donc presque à la préparation de ce carbonate basique.

Octylates (3). — Avec l'acide octylique (Eb. = 236°) on observe que la réaction à la température du B.-M. bouillant reste nulle aussi longtemps que l'on n'ajoute pas une petite quantité d'eau; mais en présence de ce liquide l'oxyde se transforme rapidement en passant du jaune au blanc grisâtre.

On emploie les quantités des corps calculées d'après leurs poids moléculaires mais avec un excès de 10 0/0 d'oxyde et l'on chauffe dans un petit ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux. On peut utiliser ainsi les quantités suivantes: acide 17gr,30, oxyde passé au tamis 140 10gr,20, eau 10 grammes. Après 20 heures de contact à chaud, on laisse refroidir, toute la matière organique se solidifie, et l'on sépare l'eau par décantation. L'octylate ainsi formé au contact de l'eau est en partie dissocié (le produit soluble dans la benzine après dessiccation ne contient en effet que 25 à 26 0/0 d'oxyde de bismuth au lieu de la teneur théorique 36,36 0/0 pour le sel neutre). Il faut donc compléter la réaction en l'absence totale d'eau. Le sel humide est traité par de la benzine et l'on distille une quantité suffisante de ce dissolvant afin d'éliminer toute l'eau existant dans le produit, puis on distille encore de la benzine de façon à ne laisser dans le ballon qu'une dizaine de grammes de ce liquide. On munit le col de l'appareil d'un simple tube de verre d'un mètre de long environ puis l'on chauffe au B.-M. bouillant pendant une vingtaine d'heures. On observe que des gouttelettes d'eau se condensent dans le tube de réfrigération et toutes les 3 à 4 heures on enlève ce liquide. Vers la fin de la chauffe il n'y a plus de condensation d'eau ce qui indique que la formation du sel neutre est complète.

On traite alors par environ 100 cm^3 de benzine. l'on porte au B.-M. bouillant, l'on filtre dans un entonnoir couvert par une plaque de verre et finalement on lave le composé insoluble par la quantité minimum de benzine chaude.

De cette façon, on obtient deux composés bismuthiques, l'un soluble dans la benzine qui est l'octylate neutre de bismuth, et l'autre insoluble qui est un sel basique.

(3) Dans la littérature chimique, l'on ne trouve guère mention des sels de bismuth et d'acides gras saturés ou non saturés à partir des termes en C^8. On a cité l'oléostéarate de bismuth obtenu par double décomposition par Yvon en 1879, l'oléate neutre (« Oléobi » Roche) et le palmitate neutre (« Ercepalmine »). Ces deux derniers corps seraient obtenus dans l'action à chaud de l'acide sur l'oxyde de bismuth hydraté.

Le sel neutre en solution benzénique est privé du dissolvant d'abord par distillation au B.-M. bouillant à la pression ordinaire, puis dans le vide jusqu'à ce que son poids soit à peu près constant. Ensuite, le produit est mis à l'étuve à 105° pendant 1 heure, puis, dans un dessiccateur en présence d'anhydride phosphorique, on fait le vide avec la pompe à vapeur de mercure de Weiss et l'on pèse jusqu'à poids constant.

Par analyse, on a constaté que ce sel neutre contient :

	Théorie pour $(C^8H^{15}O^2)Bi$	Trouvé
Oxyde de bismuth anhydre...	36.36 0/0	35.5 et 35.71
Acide octylique	67,86	67,9 et 67,3
	104,22 0/0	

C'est un corps liquide très visqueux à la température ordinaire. Il est extrêmement dissociable et sensible à l'action de l'eau. L'alcool méthylique le dissocie totalement et ne dissout pas trace de composé bismuthique.

L'alcool éthylique, l'éther, l'acétone, l'éther acétique et l'huile d'olive ne le dissolvent qu'incomplètement et très faiblement. La benzine, l'éther de pétrole, le pétrole, le tétrachlorure de carbone, le chloroforme et surtout le sulfure de carbone le dissolvent facilement à froid, mais il ne tarde pas à se produire une dissociation très nette pour les 4 premiers dissolvants. Avec le chloroforme la solution est légèrement opalescente et avec le sulfure de carbone la dissociation est rigoureusement nulle. Dans l'huile d'olive à froid, il ne se dissout que $0^{gr},23$ de sel par litre ce qui correspond à une teneur en bismuth de $0^{gr},085$.

Sel basique. — L'octylate insoluble dans la benzine correspond au sel basique dit de bismuthyle $C^7H^{15}CO^2-BiO$ un peu dissocié.

Après départ complet de la benzine qui l'imprègne on trouve par analyse :

	Théorie pour $C^7H^{15}CO^2BiO$	Trouvé
Oxyde de bismuth	63,18 0/0	68,9 et 67,5
Acide octylique..............	39,27	33,1 et 34,4
	102,45 0/0	

Ce sel est insoluble dans les divers dissolvants usuels. Nous voyons qu'il contient un excès net d'oxyde de bismuth sur la formule théorique ; mais le sel sensiblement pur peut être obtenu par la méthode de double décomposition en milieu glycériné. On prépare les deux solutions suivantes et l'on verse la seconde dans la première lentement et en agitant :

Acide octylique....................	$8^{gr},65$
Lessive de soude pure	6 cc.
Glycérine...........................	10 gr.

Nitrate neutre de bismuth hydraté....	$9^{gr},70$
Glycérine...........................	10 gr.
Eau distillée.........................	10 gr.

Ou sépare par décantation le magma huileux surnageant qui contient la totalité du bismuth, on lave plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le mélange ne contienne plus de traces d'acide azotique. On dessèche alors complètement dans le vide en présence d'anhydride phosphorique, puis on lave avec de la benzine sèche jusqu'à ce que ce dissolvant n'enlève plus d'acide eu excès. La benzine dissout également du bismuth mais en somme peu de sel neutre, surtout un gros excès d'acide provenant de la dissociation du sel par le liquide aqueux. Le résidu complètement privé de benzine par le vide répond à la formule de l'octylate de bismuthyie :

	Théorie pour $C^7H^{15}CO^2BiO$	Trouvé
Oxyde de bismuth	63,18 0/0	62.89 et 62,98
Acide octylique..............	39,27	39,2 et 39,5
	102,45 0/0	

Ce sel est insoluble dans les dissolvants usuels.

Nous pouvons donc constater avec les octylates des résultats contraires à ceux obtenus avec les premiers sels de la série grasse. La double décomposition fournit le composé le plus dissocié soit le sel basique et l'acide avec l'oxyde donne le sel neutre; c'est qu'en effet dans cette dernière méthode la dissociation due à la présence d'eau a été évitée par un traitement ultérieur en présence de benzine.

Palmitates. — Avec l'acide palmitique (fondant à 62°) l'oxyde de bismuth anhydre ne fournit de réaction qu'en présence d'eau. A propos de la préparation de ce sel nous avons vérifié que l'on ne peut remplacer, au début de l'opération, l'eau par la benzine. Toutefois, l'acétone anhydre peut être employée, bien que son action soit beaucoup plus lente et que son emploi soit moins commode que celui de l'eau. Le mieux est donc de suivre exactement le procédé indiqué pour le sel précédent. Le palmitate neutre est, comme l'octylate, un sel très dissociable et si l'on n'élimine pas totalement l'eau à la fin de la réaction par la benzine l'on obtient un sel ne contenant que 19 0/0 d'oxyde de bismuth au lieu de 23,84 0/0 comme le palmitate neutre; mais en supprimant la dissociation l'on peut isoler deux sels, le composé neutre soluble dans la benzine et le composé basique insoluble.

Sel neutre. — Ce corps est privé des dernières traces de benzine par un séjour d'une heure à l'étuve à 105°.

L'analyse donne les résultats suivants :

	Théorie pour $(C^{16}H^{31}O^2)^3Bi$	Trouvé
Oxyde de bismuth	23,84 0/0	23,35 et 23,32
Acide palmitique..............	78,93	78,66 et 78,40
	102,77 0/0	

C'est un solide blanc légèrement teinté en jaune fondant à la température de 82° en donnant un liquide très transparent. Il est insoluble à froid et à chaud dans les alcools méthylique et éthylique. L'éther, l'acétone, l'éther acétique et l'huile d'olive ne le

dissolvent que très faiblement. Il est à peine soluble à froid dans la benzine, l'éther de pétrole et le pétrole, mais très soluble dans le chloroforme, le tétrachlorure et le sulfure de carbone. Ces dernières solutions sont légèrement opalescentes sauf dans le cas du sulfure de carbone. A chaud la solubilité devient importante pour tous les dissolvants non oxygénés; elle est en outre plus rapide, presque instantanée et les solutions deviennent parfaitement limpides.

A froid l'huile d'olive dissout par litre 0gr,70 de ce sel neutre ce qui correspond à une teneur de 0gr,15 de bismuth.

Sel basique. — Le composé insoluble dans la benzine a la constitution du sel basique dit de bismuithyle.

L'analyse donne les résultats suivants :

	Théorie pour $C^{16}H^{31}O^{2}BiO$	Trouvé
Oxyde de bismuth	48,43 0/0	48.47 et 48.31
Acide palmitique.............	53.44	54.03 et 53.94
	101,87 0/0	

La méthode de double décomposition en milieu glycériné, comme dans le cas de l'octylate, ne permet pas d'obtenir le palmitate neutre : il y a dissociation de ce sel et formation du composé basique.

L'analyse donne comme résultats :

Oxyde de bismuth..............	47,71 et 49,08
Acide palmitique................	52,89 et 52.63

Le palmitate de bismuthyle est un corps solide, blanc, insoluble dans les dissolvants usuels.

Ricinoléates. — Avec l'acide ricinoléique, on n'observe encore d'action sur l'oxyde de bismuth qu'en présence d'eau. La transformation est assez lente au B.-M. bouillant et elle fournit un sel neutre soluble dans la benzine et un résidu insoluble correspondant au sel de bismuthyle. Toutefois, l'obtention de ces deux sels par cette méthode est longue. Par contre, la méthode par double décomposition conduisant facilement aux deux composés, c'est elle que nous avons employée.

On prépare les deux solutions suivantes et l'on verse la seconde dans la première :

Ricinoléate de sodium	70gr,50
Glycérine................................	50 gr.
Eau distillée.............................	100 gr.

Nitrate de bismuth hydraté	32gr,30
Glycérine................................	100 gr.
Eau distillée......	50 gr.

On emploie donc un excès de 10 0/0 de ricinoléate de sodium par rapport au sel de bismuth afin de précipiter totalement le métal (sans cette addition, le sel isolé contient trop d'acide).

Il se sépare ainsi un corps huileux qu'on décante, qui est porté à 100° quelques minutes pour être désémulsionné et lavé à l'eau jusqu'à ce que le produit ne contienne plus de traces d'azotates. On élimine en même temps l'excès de ricinoléate de sodium. L'état liquide de ce sel permet même au lavage de fournir un corps complètement privé de composé alcalin.

Le produit est ensuite porté à l'étuve à 105° pendant environ 10 minutes, puis desséché dans le vide en présence d'anhydride phosphorique.

Par analyse on obtient les résultats suivants :

	Théorie pour $(C^{18}H^{33}O^{3})^{3}Bi$	Trouvé
Oxyde de bismuth	21,09 0/0	20,5 et 20,7
Acide ricinoléique	81,36	80,9 et 80,6
	102,45 0/0	

Ce sel est souvent liquide, très visqueux, puis il se solidifie très lentement. Il est coloré en jaune pâle; il est entièrement et extrêmement soluble dans la benzine, le chloroforme, le tétrachlorure et le sulfure de carbone sans qu'il se produise la moindre dissociation.

Dans l'éther de pétrole, le pétrole, l'alcool éthylique, l'alcool amylique, l'éther, l'acétone, la dissolution est toujours incomplète; il y a dissociation. mais faible, et une grande quantité de bismuth est à l'état soluble. La dissociation devient plus nette avec l'éther acétique, et, dans l'alcool méthylique, elle est complète; il ne passe plus de métal en solution et l'on arrive rapidement à la production d'un nouveau sel, le ricinoléate de bismuthyle.

Sou analyse donne les résultats suivants :

	Théorie pour $C^{18}H^{33}O^{3}BiO$	Trouvé
Acide de bismuth	44,50 0/0	45,5 et 46,05
Acide ricinoléique	57,22	55,5 et 54,8
	101,72 0/0	

Ce nouveau sel est encore complètement et très facilement soluble dans la benzine, le chloroforme, le tétrachlorure et le sulfure de carbone. Dans le pétrole, l'éther de pétrole, l'éther, la dissolution est toujours incomplète, mais beaucoup de métal se dissout et la dissociation du sel reste faible. L'éther acétique dissout tout d'abord du produit, puis la dissociation précipite tout le métal. Dans les alcools méthylique et éthylique et l'acétone le produit est complètement insoluble.

Les huiles grasses dissolvent très légèrement ces ricinoléates. Nous avons employé l'huile d'olive qui, à très douce chaleur, se mélange facilement aux deux sels, mais la solubilité des produits est toujours incomplète. Après filtration à l'abri de l'air de l'huile refroidie, on obtient un liquide limpide contenant une petite quantité de bismuth. Ne pouvant rechercher à quel état ces sels se dissolvent, nous avons simplement exprimé le résultat de nos analyses par la teneur de l'huile en bismuth. Dans 5 essais nous

avons trouvé une concentration variant entre 65 et 75 centigrammes par litre.

Il semble donc, comme nous l'avons déjà remarqué à propos de l'hexahydrobenzoate de bismuth, qu'il n'y ait, pour le ricinoléate neutre, que la plupart des dissolvants non oxygénés qui agissent sans dissociation.

Cependant, il faut remarquer que ce composé résiste beaucoup mieux à l'action de l'eau que les sels d'acides gras saturés à radical non oxygéné. En effet, il ne se dissocie pas sensiblement lors de sa préparation en milieu glycériné. (Il faut faire ici une réserve ; le sel basique étant, comme le sel neutre, soluble dans les dissolvants non oxygénés, la dissociation de ce dernier peut être masquée et impossible à déceler par les propriétés de solubilité.)

Sulforicinate. — Nous avons fait quelques essais avec le sulforicinate de soude dans le but d'examiner si le sel de bismuth obtenu serait plus ou moins soluble que le précédent dans les dissolvants usuels.

Comme dans le cas du ricinoléate nous avons préparé ce sel par double décomposition mais en utilisant un excès de 25 0/0 de sel sodique afin de précipiter tout le bismuth mis en expérience. En outre, il nous a été nécessaire de neutraliser le sulforicinate qui était nettement acide et incomplètement soluble dans l'eau.

Nous avons utilisé les proportions suivantes de corps :

Azotate neutre de bismuth cristallisé........	9gr,70
Glycérine..................................	30 gr.
Eau..	15 cc.
Sulforicinate de soude desséché dans le vide en présence d'anhydride phosphorique....	24 gr.
Glycérine..................................	15 gr.
Eau..	30 gr.
Lessive de soude...........................	3cc,5

La première solution est versée dans la seconde. Il se sépare une masse huileuse plus dense que l'eau. Les eaux-mères sont à peu près claires et contiennent peu de bismuth. On décante. Le lavage à l'eau du sel donne d'abord une suspension du produit qui se dépose ultérieurement. Après quelque temps, on décante et on fait à nouveau 2 lavages et décantations. Le produit est alors privé complètement d'azotates. On le dessèche dans le vide en présence d'anhydride phosphorique ; on le traite par le chloroforme, on filtre la solution, distille le dissolvant, puis on chasse complètement ce dernier par l'action du vide au bain-marie, puis à l'étuve à 105° pendant une heure. On obtient ainsi un corps solide onctueux contenant les proportions suivantes d'acide et de bismuth :

	Théorie pour $(C^{18}H^{33}O^{6}S)^{3}Bi$	Trouvé
Oxyde de bismuth...........	17,48 0/0	16,90 et 16,92
Acide sulforicinique..........	81,55	81,52 et 81,65

Ce sel ne se dissout que lentement dans les dissolvants mais

complètement dans le chloroforme, le tétrachlorure et le sulfure de carbone, la benzine. L'éther de pétrole le dissout également, plus faiblement, et le pétrole seulement à l'état de traces. L'éther et l'acétate d'éthyle le dissolvent très nettement mais avec le premier liquide seul la dissociation est faible. Enfin, il est insoluble dans les alcools méthylique, éthylique, amylique et l'acétone.

Dans l'huile, le produit ne se mélange pas, cependant une très petite quantité de bismuth se dissout à chaud et l'on peut en retrouver 12 centigrammes par litre (exprimé en oxyde de bismuth).

Pour avoir le sel de bismuth neutre il serait nécessaire de combiner une molécule de métal à trois molécules d'acide. Le sel obtenu ici contient la moitié seulement de bismuth. Lorsque dans la préparation l'on augmente la quantité de métal, l'excès de celui-ci reste dans les eaux-mères. Si, par contre, l'on augmente la proportion de lessive de soude et qu'on la porte à 4 centimètres cubes, l'on observe que le produit obtenu n'est pas complètement soluble dans le chloroforme. La partie insoluble dans ce dissolvant correspond à un sel basique de dibismuthyle $C^{18}H^{32}O^{6}S(BiO)^{2}$.

L'analyse fournit en effet comme teneur en oxyde : 57,72 et 57,16 (théorie 56,58 0/0) et en acide sulforicinique 45,2 et 44,88 (théorie 45,61 0/0). Ce sel est solide, blanc légèrement jaunâtre ; il est insoluble dans les dissolvants organiques usuels.

Ces essais montrent que les propriétés de dissolution de suiforicinate neutre sont nettement inférieures à celles du ricinoléate. La préparation du sel neutre par double décomposition et dissolution dans le chloroforme montre que ce corps est très peu dissocié sous l'action de l'eau. Ici, en effet, contrairement au ricinoléate basique, le sel de bismuthyle est insoluble dans le chloroforme et cette insolubilité ne masquerait pas la dissociation du sel neutre si elle s'était produite. En outre, la fonction alcool étant dans le sulforicinate éthérifiée par l'acide sulfurique, on ne peut dire qu'elle empêche la dissociation en bloquant le bismuth par éthérification.

Pinonate. — L'acide piuonique que nous avons employé, ainsi que l'acide cyclohexauolacétique servant à la préparation du sel suivant, nous ont été remis très obligeamment par M. le prof. Delépine et nous le remercions vivement à ce sujet.

L'acide pinonique possédait un pouvoir rotatoire $\alpha_D = +93°,5$. Son point de fusion instantané au bloc Maquenne était de 65°.

La préparation du sel de bismuth se fait soit avec l'acide et l'oxyde métallique anhydre passé au tamis 140, soit par double décomposition en milieu glycériné dans des conditions rigoureusement semblables à celles que nous avons indiquées dans notre précédent article sur le camphocarbonate de bismuth. Signalons seulement qu'avec oxyde et acide la réaction reste à peu près nulle si l'on n'ajoute pas une petite quantité d'eau. Avec ce dernier liquide la formation du sel au bain-marie bouillant est très rapide et complète en 20 minutes environ.

Après avoir repris les sels par la benzine et évaporé ce dissolvant l'on trouve à l'analyse les résultats suivants :

Sel préparé à partir de l'acide et de l'oxyde.

	Théorie pour $(C^{10}H^{15}O^3)^3Bi$	Trouvé
Acide pinonique.............	72.92 0/0	72.94 et 72.71
Oxyde de bismuth	30.64	30.8 et 31.07
	103.56 0/0	

Sel préparé par double décomposition.

Acide pinonique..................	71.2 et 70.6
Oxyde de bismuth	31.8 et 32.2

Ce dernier produit est souillé par une très petite quantité de sel de sodium que l'on retrouve après calcination et qui transforme l'oxyde de bismuth en un verre transparent.

Le sel pur obtenu dans l'action de l'acide sur l'oxyde est donc le sel neutre. C'est un composé amorphe, blanc légèrement jaunâtre, qui se dissout très facilement et complètement dans le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le sulfure de carbone, la benzine, les alcools méthylique et éthylique, l'acétone, l'éther acétique et les huiles grasses.

L'éther rigoureusement anhydre et distillé sur le sodium dissocie ce produit. Il y a dissolution, mais incomplète, puis précipitation également partielle du métal.

Les diverses solutions de ce sel se conservent sans dissociation même après 24 heures à l'air sauf dans le cas des alcools méthylique et éthylique qui donnent un léger louche.

La solution huileuse cependant n'est pas absolument stable en présence d'eau mais la précipitation du métal ne s'effectue que très lentement.

Cyclohexanoléthanoate. — L'acide cyclohexanolacétique a été isolé par Wallach en 1906 (4). Le même atome de carbone porte l'oxhydrile et la chaîne latérale éthanoïque. L'acide de Wallach fondait entre 62° et 64°. Le produit que nous avons employé avait un point de fusion instantané très net à 65°. Le sel de bismuth ne se forme, à partir de l'oxyde et de l'acide, qu'avec une extrême lenteur sauf si l'on ajoute une petite quantité d'eau. Dans ce dernier cas la réaction est très rapide et complète en 30 minutes.

Après reprise par la benzine, le composé bismuthique donne à l'analyse les chiffres suivants :

	Théorie pour $(C^8H^{13}O^3)^3Bi$	Trouvé
Acide cyclohexanolacétique...	69,81 0/0	68,7 et 68,9
Oxyde de bismuth	34,16	33,5 et 33,7
	103,97 0/0	

Par la méthode de double décomposition en milieu glycériné on obtient un produit souillé par une très petite quantité de sel de sodium et donnant les résultats suivants :

Acide cyclohexanolacétique	66,5 et 66,3
Oxyde de bismuth	36 et 35,5

(4) WALLACH, *Lieb. Ann.*, 1906, t. 347, p. 329.

Ce sel de bismuth est solide, amorphe, coloré en jaune pâle. Il est rapidement et complètement soluble dans la benzine, le chloroforme, le tétrachlorure et le sulfure de carbone et les huiles grasses. Dans l'alcool éthylique et l'éther acétique, la dissolution est également complète mais le liquide obtenu subit après quelques heures une dissociation et une petite quantité de métal se précipite. Avec l'alcool méthylique, l'éther, l'acétone, la dissociation est beaucoup plus rapide mais elle reste incomplète, du bismuth restant toujours dissous dans la partie liquide. La solution huileuse faite avec de l'huile d'olive se dissocie très lentement et faiblement au contact de l'eau.

Camphoroxalate. — Nous avons obtenu l'acide camphoroxalique nécessaire à la préparation de ce sel en suivant la méthode indiquée par Tingle (5) et qui utilise du camphre, du sodium, de l'oxalate d'éthyle et de l'éther de pétrole. Le produit obtenu est très bien cristallisé et fond à 88°, point de fusion que Tingle a indiqué dans un de ses mémoires.

Avec l'oxyde de bismuth cet acide ne réagit nullement. En présence d'une petite quantité d'eau on a par contre une combinaison rapide ; toutefois il est nécessaire de pulvériser le sel solide formé après 30 minutes de chauffe au bain-marie, puis de rechauffer pendant une durée égale afin d'avoir une transformation complète.

Après reprise à chaud avec de la benzine on obtient un sel répondant aux caractères suivants :

	Théorie pour $(C^{12}H^{15}O^{4})^{3}Bi$	Trouvé
Acide camphoroxalique.......	76,62 0/0	75,9 et 76,8
Oxyde de bismuth	26,45	27,4 et 26,7
	103,07 0/0	

Ce sel est solide, amorphe, coloré en jaune pâle. Il est facilement et entièrement soluble dans la benzine, le chloroforme, le tétrachlorure et le sulfure de carbone, les huiles grasses, les alcools méthylique et amylique, l'acétone et l'éther acétique. Il est peu soluble dans le pétrole et l'éther de pétrole. Il est soluble dans l'éther et l'alcool éthylique, en se dissociant, du reste, à peine, tout au moins pour l'éther.

I

Ces diverses préparations de sels de bismuth bien qu'encore trop peu nombreuses pour fournir des conclusions complètes permettent cependant de formuler quelques remarques.

Tout d'abord on peut observer que ces nouveaux sels de la série grasse possèdent la propriété presque inattendue d'être solubles dans les dissolvants organiques. Nous avions déjà signalé la solubilité du valérianate basique de bismuthyle dans l'alcool méthylique. L'octylate neutre se dissout dans la benzine mais est à peu près insoluble dans l'huile. L'hexadécylate neutre est également très soluble à chaud dans la benzine. Le ricinoléate et le sulforici-

(5) Tingle, *Am. chem. Journ.*, 1897, t. 19, p. 398.

nate, spécialement le premier, sont très solubles dans les solvants non oxygénés et même un peu dans les huiles grasses. Le meilleur dissolvant de tous ces sels est d'abord le chloroforme, puis les solvants non oxygénés.

La faculté de solubilité des sels de la série grasse est donc supérieure à celle des dérivés des noyaux non saturés qui, on le sait, sont absolument insolubles ; mais elle est toutefois nettement inférieure à celle des composés formés avec des chaînes cycliques saturées.

L'acide pinonique à fonction cétonique et chaîne tétraméthylénique, l'acide cyclohexanolacétique, l'acide camphoroxalique donnent ainsi des composés très solubles dans les différents solvants, même dans l'huile et très peu ou pas sensibles à l'action dissociante de l'eau. Ainsi, nous n'avons pas observé avec ces différents sels la production de sels basiques dits de bismuthyle alors que la formation de ces dérivés de dissociation est constante et facile en série grasse.

En ce qui concerne la préparation de ces corps, c'est la méthode utilisant l'action de l'acide sur l'oxyde de bismuth anhydre qui a l'avantage de fournir les sels purs et les moins dissociés. En effet, contrairement à ce que l'on pouvait croire à priori, la méthode de préparation par double décomposition en milieu glycériné ne conduit pas toujours, dans la série grasse, au sel neutre même s'il existe et l'on ne peut alors isoler qu'un sel basique. Au contraire, la première méthode fournit en général les sels neutres à condition toutefois que l'on opère en présence de très petites quantités d'eau.

La présence indispensable de ce liquide est un fait général pour tous les sels que nous avons préparés ; par suite, cette nécessité a une cause relevant d'un phénomène très général. Comme des traces d'eau seulement sont insuffisantes, il ne s'agit pas là d'un phénomène catalytique mais nous émettons l'hypothèse que l'acide ne réagit qu'en solution dans l'eau, ce qui modifie la tension superficielle des liquides et le contact entre les molécules. On observe ainsi que les acides gras extrêmement peu solubles dans l'eau ne réagissent que très lentement.

Avec les acides de la série grasse qui fournissent des sels neutres très dissociables, on ne peut arriver à isoler ces derniers que si l'on termine la préparation par une élimination totale de l'eau ajoutée au début ou qui se forme au cours de la réaction, par entraînement continu et lent au moyen de la benzine bouillante qui solubilise, en outre, le sel neutre produit.

Une des conclusions les plus intéressantes est l'action extrêmement nette que possède l'introduction d'un atome d'oxygène supplémentaire dans la molécule d'un acide. Elle empêche très fortement la dissociation du sel de bismuth sous l'action de l'eau. Nous l'avions déjà remarqué en 1928 en comparant hexahydrobenzoate et camphocarbonate. Les propriétés du ricinoléate et du sulforicinate comparées à celles de l'octylate et du palmitate en sont de nouveaux exemples. Cependant il s'agit bien là de sels neutres dans lesquels le bismuth n'est pas bloqué en éthérifiant une fonction alcool.

N° 135. — Sur l'isomérie cis-trans éthylénique. Addition de deux atomes d'hydrogène à la liaison acétylénique; par M. M. BOURGUEL.

(24.10.1929.)

Si la représentation classique de l'isomérie éthylénique rend bien compte de l'existence fréquente de deux isomères correspondant à une même formule plane, les conséquences que l'on peut tirer de cette image géométrique sont loin d'être bien vérifiées. L'une d'elles, (postulat de Van t'Hoff), formation de composés cycliques par réaction mutuelle de deux groupements en position *cis*, est employée, par définition, pour la détermination de la configuration spatiale des groupes d'isomères. L'application est longue et délicate, d'ailleurs pas toujours possible. On pouvait songer à utiliser plus commodément une des autres conséquences du schéma de Van t'Hoff, une des règles tirées à priori du passage de la liaison éthylénique à la liaison saturée, à la liaison acétylénique ou inversement. On sait que les résultats seront contradictoires, tantôt eu accord, plus souvent en désaccord avec le postulat initial, au point que, avec Pfeiffer (1), nombre d'auteurs ont rejeté le schéma tétraédrique des liaisons multiples pour rechercher une image mieux en accord avec la stéréochimie.

Le postulat de Van t'Hoff est toujours bien vérifié, en ce sens qu'il ne s'agit pratiquement jamais de savoir lequel des deux isomères donne plus facilement que l'autre un composé cyclique, mais bien quel est celui qui donne une chaîne fermée et quel est celui qui n'en donne pas. L'exception de l'acide fumarique s'explique facilement par les conditions pour lesquelles cet acide donne l'anhydride interne maléique. Une autre exception, découverte par M. Salkind (2), était beaucoup plus gênante pour les partisans des architectures classiques : à la même température, les 2 tétraméthylbutènediols $(CH^3)^2COH-CH=CH-COH(CH^3)^2$, donnaient naissance au même oxyde interne par perte d'une molécule d'eau. Les vitesses de déshydratation, du même ordre de grandeur, étaient seulement entre elles comme 1 et 5; mais j'ai montré en une note sommaire (3) qui sera développée dans ce *Bulletin*, que le chimiste russe avait en réalité étudié d'une part le *cis*, d'autre part un mélange à 83 0/0 du *cis* et du *trans*.

Par contre, une grande confusion règne dans les expériences où l'on étudie d'une part, les additions d'atomes sur les liaisons acétyléniques et éthyléniques, d'autre part les éliminations pour y revenir. Sans doute, la règle générale est que l'expérience est contraire aux prévisions de Van t'Hoff-Wislicenus, mais quelquefois elle leur est favorable; enfin on obtient aussi des résultats mixtes. Pfeiffer (1) a exposé une théorie séduisante dont les consé-

(1) PFEIFFER, *Z. f. Physikalische chemie*, 1904, t. **48**, p. 40.
(2) SALKIND, *D. ch. G.*, 1923, t. **56**, p. 187.
(3) BOURGUEL et RAMBAUD, *C. R.* 1928, t. **187**, p. 383.

quences, contraires au schéma de Van t'Hoff, sont beaucoup plus souvent vérifiées; elle connaît cependant des échecs.

En particulier, si l'on étudie la fixation de deux atomes sur la liaison acétylénique (atomes d'halogènes, d'hydrogène, molécule d'hydracide), on doit, d'après l'architecture classique, obtenir le composé *cis* et, d'après Pfeiffer, le composé *trans*. Quand on fixe un halogène ou un hydracide, l'expérience montre qu'on obtient le plus souvent un mélange où le *trans* peut dominer de beaucoup: on n'a jamais le *cis* seul. Dans les fixations d'hydrogène, on a eu tantôt le *cis* seul, tantôt le *trans* seul, tantôt un mélange des deux. Dans les expériences qui seront décrites ici, je n'ai jamais pu déceler la formation de l'isomère *trans*.

Il faut donc admettre que, contrairement à toutes les théories. l'addition est aussi bien possible, en *cis* qu'en *trans*, sur une liaison acétylénique, ou que l'une des deux seule a lieu, la *cis*-addition par exemple, mais qu'ensuite, il y a isomérisation ou, comme on dit, stéréomutation. On sait que la stéréomutation est possible, souvent facile, mais on écarte cette hypothèse pour la raison suivante : Les halogènes ou les acides halogénés, sont bien des catalyseurs de stéréomutation dont on ne peut éviter la présence, mais des expériences directes montrent que la vitesse d'isomérisation est toujours trop faible pour expliquer la proportion en composé *trans*.

Une hypothèse. — Cet argument ne me paraît pas suffisant. La vitesse de stéréomutation accessible à l'expérience est la vitesse mesurée une fois l'addition terminée; nous ne savons rien sur l'influence possible des catalyseurs de stéréomutation *pendant* l'addition. Quel que soit le mécanisme de la stéréomutation, un catalyseur dont l'action est faible sur une molécule achevée. peut avoir une action infiniment plus énergique au moment même de la formation de la molécule, soit que l'ordonnance des atomes, troublée par la réaction, n'a pas repris sa stabilité définitive, soit qu'il fonctionne comme facteur d'orientation pendant la réaction elle-même.

Le phénomène primaire pourrait alors être conforme à la théorie tétraédrique classique; il y aurait tendance à la *cis*-addition et pratiquement *cis*-addition seulement, en l'absence de tout catalylyseur de transmutation, ou d'orientation; en présence d'un catalyseur, participant ou non à la réaction principale, stéromutation accompagnant *immédiatement* l'addition.

L'expérience semble en effet montrer, qu'au moment de leur formation, les molécules étbyléniques sont dans un état très instable et qu'avec la même facilité, sous des influences difficiles à prévoir, l'addition de deux atomes sur une molécule acétylénique peut s'orienter, tantôt dans un sens, tantôt dans un autre. Cela est particulièrement frappant dans le cas des fixations d'hydrogène. Si l'on étudie les différentes expériences publiées, on constate qu'à latempérature dulaboratoire, on obtient tantôt un isomère, tantôt l'autre, tantôt un mélange, non seulement quand le mode de fixation varie, mais même quand les conditions expérimentales varient très peu.

Par exemple, Aronstein et Holleman (4) puis Fischer (5), par le zinc et l'acide acétique, dilué ou non, sur l'acide phénylpropiolique, ont obtenu l'acide *trans*-cinnamique; Paal et Hartmann (6) par hydrogénation catalytique du sel de sodium à l'aide de palladium colloïdal sur albumine, un des acides allocinnamique; j'ai obtenu le même résultat (7) à partir de l'acide par palladium colloïdal sur amidon, et Vavon (8) par son noir de platine. Pour le tolane, le couple Zn-Cu donne lentement l'isostilbène et un peu de stilbène à Strauss (9); le sodium et l'alcool méthylique, le zinc et l'acide acétique donnent le stilbène à Aronstein et Hollemann (10); l'hydrogène, catalysé par Pd colloïdal sur « glutin » eu milieu acétique donne de l'isostilbène et du stilbène à Kelber et Schwartz (11); je n'ai eu pratiquement que l'isostilbène par Pd colloïdal sur amidon (7). Dans le cas du tétraméthylbutènediol, le Pd colloïdal sur amidon ne me donne que l'isomère *cis* (7), le sodium et l'alcool méthylique que le *trans* (12). Mieux, dans ce cas, M. Salkiud et Mlle Vilenkina (13) ont obtenu, dans les mêmes conditions, en changeant seulement la quantité de catalyseur (Pd colloïdal sur albumine ou gomme arabique en milieu hydro-alcoolique), des mélanges en quantités variables de deux isomères; MM. Ott et Schrœter (14), avec un palladium précipité sur noir animal, trouvent normalement le glycol *cis*, ou un mélange *cis-trans* quand le catalyseur a déjà servi et qu'il a été lavé à l'éther et à l'acétone. Dans mon hypothèse, les résultats d'Ott et Schrœter s'expliquent facilement : le catalyseur neuf, non souillé, donne l'isomère *cis*; le catalyseur, lavé à l'acétone, à l'éther, séché en présence d'oxygène, a conservé des impuretés fixées sur la surface du métal ou de son support; il a, en particulier, conservé des produits d'oxydation; ce sont ces impuretés qui changent l'orientation de la réaction et amènent la présence d'isomère *trans*.

Lors des fixations d'halogènes ou d'acides halogénés, on n'observe pas la même diversité, la *trans*-addition prédomine sans être la seule règle; mais il se trouve justement qu'halogènes et acides halogénés sont des catalyseurs de transmutation, catalyseurs qu'on ne peut éviter et dont l'influence sur la molécule naissante peut être déterminante.

A l'appui de l'hypothèse que, sur une molécule en formation, des causes minimes peuvent avoir une forte influence, je puis

(4) ARONSTEIN et HOLLEMAN, *D. ch. G.*, t. **22**, p. 1181.
(5) FISCHER, *Ann. chem.*, t. **386**, p. 386.
(6) PAAL et HARTMANN, *D. ch. G.*, t. **42**, p. 3930.
(7) BOURGUEL, *C. R.*, t. **180**, p. 1753.
(8) VAVON et MANTA, *Bulletin*, t. **41**, p. 140.
(9) STRAUSS, *Annalen. chem.*, t. **342**, p. 190.
(10) ARONSTEIN et HOLLEMAN, *D. ch. G.*, t. **21**, p. 2833.
(11) KELBER et SCHWARTZ, *D. ch. G.*, t. **45**, p. 1946.
(12) BOURGUEL et RAMBAUD, *C. R.*, t. **187**, p. 383.
(13). *J. Soc. Phys. et chim. Russe*, t. **48**, p. 1759, t. **49**, p. 130.
(14) OTTO et SCHRORTER, *D. ch. G.*, 1927, t. **60**, p. 624. Ces chimistes, comme M. Salkind, appelle *trans* l'isomère que j'appelle ici *cis*. Leur composé *cis* est, comme je l'ai déjà dit, un mélange du *cis* et du *trans*, voir note (3).

indiquer quelques expériences relatives au passage par addition d'un composé acétylénique à un composé éthylénique.

J'ai montré (15) que les ions H catalysent la déshydratation du *cis*-tétraméthylbutènediol, avec formation d'un oxyde interne. On peut aisément mesurer la vitesse de réaction qui est telle qu'en une heure à 20°, en solution aqueuse, HCln/10, 0,0015 parties du glycol sont déshydratées. Si l'on prépare ce glycol *cis* par fixation de deux atomes d'hydrogène sur le dérivé acétylénique au moyen de Pd colloïdal en solution aqueuse acide de même richesse en ions H, la déshydratation est alors d'au moins 20 0/0 dans le même temps, c'est-à-dire plus de 100 fois plus rapide. Si l'on remarque que le glycol acétylénique ne se déshydrate pas, que le glycol *cis* ne perd que lentement sa molécule d'eau, il faut bien admettre que la déshydratation a lieu pendant le court instant où agit l'hydrogène, et avec une vitesse extraordinairement grande (16).

Une autre expérience m'a anssi montré que, contrairement à l'idée de Pfeiffer, l'ordonnance des atomes subit un trouble profond quand on ajoute deux atomes d'hydrogène sur une triple liaison, même par hydrogénation catalytique à froid : je me proposais d'hydrogéner un carbure acétylénique, un phénylpropine vrai. Ce carbure se polymérise facilement; au-dessus de 120°, le temps nécessaire se mesure en minutes; à la température du laboratoire, l'été, à faible lumière, 3 mois sont utiles pour en transformer environ la moitié en une résine blonde. Dans des expériences d'hydrogénation qui duraient de 20 à 30 minutes à 20°, le tiers du carbure ne fixait pas d'hydrogène, mais se transformait en résine. Cette formidable augmentation de la vitesse de polymérisation du phénylproplne met ici en évidence la grande sensibilité de la molécule à l'instant qui précède immédiatement l'addition d'hydrogène.

Enfin, j'ai constaté que si l'on agite en atmosphère d'hydrogène, suivant le mode habituel, un sol aqueux de palladium colloïdal avec l'acétal de l'aldéhyde phénylpropiolique, la réduction de cet acétal est accompagnée d'une saponification partielle et de la mise en liberté d'aldéhydes éthylénique et saturé. Je m'étais assuré auparavant que la vitesse de saponification des acétals, saturé, éthylénique, acétylénique par l'eau pure, était insignifiante à la température du laboratoire. Pourtant, pendant la catalyse, elle portait sur une fraction importante des produits mis en œuvre. Ici encore la vitesse d'un phénomène intéressant une fonction voisine du point attaqué dans la molécule peut augmenter considérablement pendant la formation de cette molécule.

Conséquence. — Si l'on veut que le phénomène observé soit le phénomène primaire, il faut donc chercher à étudier les additions dans des conditions qui écartent autant que possible tout catalyseur de stéréomutation et tout élément étranger qui peut être sans qu'on le soupçonne, un facteur d'orientation. Dans le cas des halo-

(15) Bourguel et Rambaud, *C. R.*, t. 187, p. 663.

(16) Une expérience comparative, montre que, dans les conditions de l'expérience, Pd active peu ou pas l'action des ions H (il a été impossible de faire des mesures quantitatives à cause du palladium).

gènes, ces conditions sont difficiles à réaliser : j'ai commencé des recherches sur l'addition du brome naissant de telle façon qu'il n'y ait jamais d'halogène libre avant la fin.

J'ai repris le problème de la fixation de deux atomes d'hydrogène sur une liaison acétylénique. A priori, on peut penser que les mélanges chimiques tant acides que basiques, toujours complexes, risquent d'apporter un élément favorable à l'orientation *trans*; de fait, tous les exemples de mélanges réducteurs cités plus haut, sont des exemples de *trans*-addition (le couple Zn–Cu et alcool excepté). On peut espérer au contraire, être dans des conditions favorables en réalisant catalytiquement l'addition à condition d'opérer à la plus basse température possible, avec des traces d'un catalyseur bien défini. Si l'on veut pouvoir tirer des conclusions fermes, il faut que le catalyseur réalise exactement la semi-réduction pour éviter tout mélange : la présence d'un excès d'acétylénique masquerait fâcheusement la formation du *trans* dans les distillations. Ceci limite le choix au palladium colloïdal et au nickel en milieu liquide; j'ai utilisé le premier parce qu'il n'en faut que des quantités de l'ordre du centigramme pour quelques dizaines de grammes du corps étudié.

Malheureusement, le Pd colloïdal ne peut être conservé en solutions tant soit peu concentrées qu'en présence d'un colloïde auxiliaire protecteur (acides aminés potalbiniques et lysabinique de Paal, albumine, gélatine, gomme arabique). Nous ne pouvons pas savoir quelle sera l'influence du protecteur dont le poids est toujours supérieur au poids du métal. Il n'est pas déraisonnable de penser à priori, que les divergences entre les expériences de Salkind et les miennes, effectuées toutes les deux avec du Pd colloïdal, sont dues à l'action chimique du colloïde protecteur ou plutôt des éléments qu'il a pu adsorber. On s'expliquerait ainsi que le poids de *trans* augmente avec le poids de catalyseur. Je me suis donc résolu à employer un colloïde protecteur aussi neutre que possible au point de vue chimique; un hydrate de carbone, l'amidon, m'a paru réaliser les conditions désirées. Le métal est donc mis en solution en présence d'un sol d'amidon, puis le liquide est soigneusement et longuement dialysé pour éliminer toutes les impuretés introduites pour la réduction du chloroplatinate de sodium (hydrazine, soude, chlorure de sodium). Ce catalyseur peut s'employer, soit en milieu homogène, quand les corps à hydrogéner sont solubles dans l'eau, soit en milieu hétérogène, le composé organique étant ou non dilué dans un solvant; la catalyse a lieu alors à la surface de séparation des deux phases. J'ai jugé prudent de n'employer un solvant (acétate d'éthyle ou mieux cyclohexane) que lorsque c'était indispensable (corps solides et insolubles dans l'eau). Pour les raisons indiquées plus haut, j'ai évité de même l'emploi des milieux hydroalcooliques. J'indiquerai plus loin quelques précautions à observer. Les acétyléniques facilement oxydables, n'ont été employés que fraîchement préparés ou redistillés sous vide, toujours pour éviter la présence de corps étrangers; on pense en effet que l'oxygène ou les produits d'oxydation jouent un rôle dans les stéréomutations.

Je n'ai jamais obtenu qu'un seul éthylénique : toujours l'isomère *cis*.

Le catalyseur. Mode d'emploi.

Le catalyseur est, à quelques détails près, celui que j'ai décrit (17). On prépare d'abord un sol d'amidon, en ajoutant une quinzaine de grammes d'amidon à un litre d'eau bouillante. Pour les expériences décrites précédemment, on centrifugeait la liqueur de façon à ne conserver que le liquide limpide; mais quand on ne se préoccupe que du résultat final, et c'est le cas ici, on obtient un colloïde plus stable en portant le tout à 130° à l'autoclave. A l'empois opaque ainsi obtenu, on ajoute par litre, environ 1 gr. de Pd à l'état de chloropalladite de sodium, on réduit par l'hydrazine et la soude, puis on dialyse 6 à 7 jours en changeant l'eau de lavage 2 fois par jour. La solution colloïdale conserve longtemps son activité. Sur une trentaine d'expériences, j'ai eu quelques insuccès; le métal floculait au bout de quelques jours sans raisons apparentes, mais cela ne s'est jamais produit avec un empois préparé à 130°. D'autre part, je n'ai jamais apporté d'attention particulière aux amidons; c'étaient toujours des amidons du commerce sans caractéristiques spéciales; toutefois les amidons à grains fins, tels que celui du riz, ne conviennent pas pour les teneurs élevées en métal, elles ne sont pas stables.

Le mode d'emploi pour fixer 2 atomes d'H a été déjà décrit (17). Voici cependant quelques détails complémentaires : quand le corps est soluble dans l'eau on opère bien entendu en milieu homogène avec des poids de catalyseur variant de quelques milligrammes à quelques centigrammes, et un volume d'eau de 150 à 200 cc. par dix grammes de substance à hydrogéner; une concentration trop grande risque de faire floculer le métal, la catalyse s'arrête. Pour les corps insolubles on opère en milieu hétérogène; j'ai montré que la catalyse a lieu à la surface de séparation des deux phases: eau-liquide organique; on peut diluer d'un solvant : l'acétate d'éthyle ou le cyclohexane, par exemple, sont pratiques (18).

Précaution à observer pour obtenir le composé éthylénique seul. — Le point délicat est l'arrêt en temps voulu pour éviter soit la présence d'acétylénique, soit celle du saturé. Pour une synthèse, il n'est peut-être pas indispensable de n'obtenir que l'éthylénique, mais comme je voulais montrer l'absence du composé *trans*, et qu'à la distillation, *trans* et acétylénique se confondent, je tenais à réaliser la semi-réduction avec précision. Il est entendu que l'action du catalyseur est sélective (19) et, dans beaucoup de cas, on aura satisfaction en arrêtant l'opération quand deux atomes d'hydrogènes sont absorbés. Pour les corps volatils, ce procédé n'est pas pratique; le poids de substance est mal connu, on en perd

(17) *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. 41, p. 1443.

(18) Certains corps solubles dans l'eau, précipitent facilement le colloïde; il faut alors, comme pour les corps insolubles, ajouter un solvant organique qui diminue la concentration dans la phase aqueuse.

(19) *Bull. Soc. chim.*, t. 41, p. 1446. Voir une autre démonstration *C. R.*, Bourguel et Mlle V. Grédy, t. 189, p. 757.

quand on remplace l'atmosphère de la fiole d'hydrogénation par de l'hydrogène ; d'autre part, même pour les composés non volatils, une étude attentive a montré que les acétyléniques ne fixent pas quantitativement 2 H pour donner l'éthylénique, ni d'ailleurs 4 H pour le saturé ; la réduction est accompagnée de polymérisation. Pour éviter toute surprise, voici comme il est bon d'opérer. Il faut faire un essai préalable sur 5 gr. de matière environ, pesés aussi exactement que les mesures le nécessitent, en poussant l'hydrogénation à fond (4 H) et construire la courbe des vitesses d'hydrogénation en fonction des volumes absorbés (20). On peut ainsi constater qu'il y a presque toujours une discontinuité (21) en un point correspondant à la quantité d'H fixé ; cette discontinuité indique le moment où il faut s'arrêter.

Voici un graphique (*fig.* 1) de courbes d'hydrogénation qui

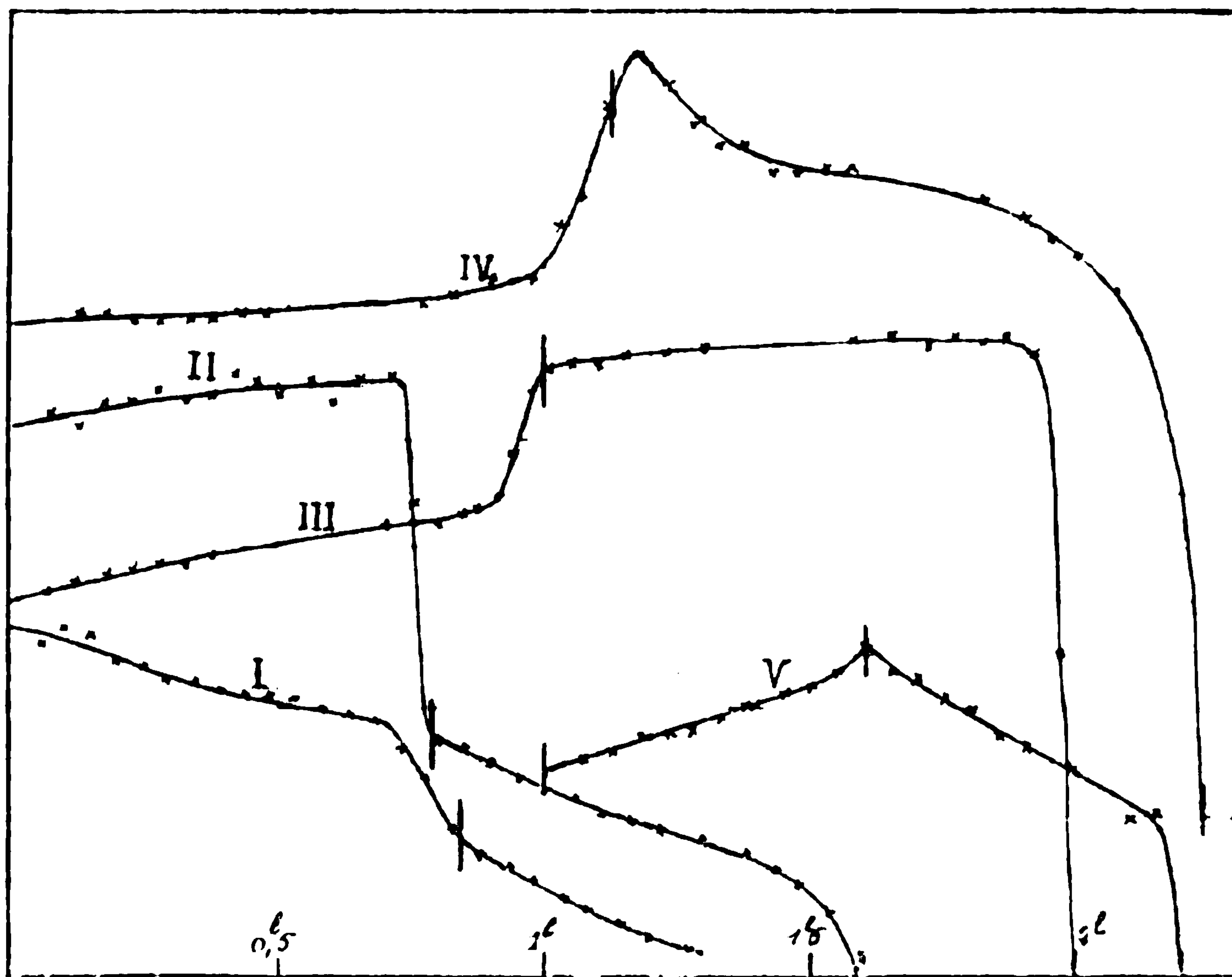


Fig. 1.

Courbe I. — 4gr,8 d'acide CH^3-$(CH^2)^4$-C≡C-CO^2H sans solvant.

Courbe II. — 5 gr. du même acide dissout dans 35 cm^3 d'acétate d'éthyle.

Ces 2 types de courbes sont de beaucoup les plus fréquents.

Courbe III. — 4gr,65 de phénylacétylène seul.

Courbe IV. — 4gr,7 d'alcool $(CH^3)^2$-C(OH)-C≡CH dans 100 cm^3 d'eau.

Courbe V. — 2gr,5 du même alcool dans 100 cm^3 d'eau.

(20) Placer le point donnant la vitesse moyenne correspondant à un intervalle au milieu de l'intervalle.

(21) Seules, jusqu'ici, aldéhydes et cétones α-acétyléniques font exception.

montrent diverses formes de discontinuité; on voit que certaines ne sont pas marquées (par une chute ou une augmentation notable de la vitesse; il y a lieu d'opérer avec quelque précision pour la saisir (21).

(Toutes ces courbes ne correspondent pas nécessairement à des opérations utilisées dans ce mémoire, j'ai choisi des exemples caractéristiques.)

On sait alors par une règle de trois la quantité d'hydrogène à fixer dans l'opération définitive.

On peut encore perfectionner : La quantité d'hydrogène absorbé varie avec la vitesse d'hydrogénation et on n'est pas sûr qu'une opération en plus grand utilisera un volume exactement proportionnel à l'hydrogénation témoin. Il faut alors suivre les derniers instants de la catalyse, construire pas à pas la courbe et arrêter quand la discontinuité se signale. Je le fais souvent, en mesurant la vitesse tous les 20 cm³ à l'instant critique.

Remarque sur les distillations. — On verra qu'entre un *cis* et un *trans* il y a une grande différence dans les points d'ébullition. quelquefois 15°. Des distillations soignées permettent de montrer l'absence de l'un ou de l'autre des isomères. Toutes mes distillations ont été faites avec des ballons auxquels étaient soudées des colonnes de Crismer à spirale de verre, colonne dont le pouvoir de résolution est remarquable bien qu'elles soient injustement trop peu connues en France.

Hydrogénation de l'acide phénylpropiolique.

On sait qu'il y a trois acides *cis*-cinnamiques. Mes résultats vérifient ceux de Paal et Hartmann. Ces savants, opérant sur le sel de soude (2 à 5 gr. avec 5 à 10 cc. de Pd colloïdal sur acide lysalbinique) ont eu, à basse température dans une 1re expérience, l'isomère $f = 38°$ (acide isocinnamique d'Erlenmeyer) ; à haute température l'acide $f = 68$. Puis en recommençant l'acide $f = 57$-58° (alloisocinnamique de Liebermann) le premier ne se reproduisant plus à cause de l'infction par les germes.

J'ai, de mon côté, hydrogéné 18 gr. d'acide dans l'acétate d'éthyle avec 3 cgr. de catalyseur. A la fin le tout est en solution; j'ai extrait à l'éther, séché, filtré et chassé l'éther à une température inférieure à 50° puis dans le vide, enfin laissé dans le vide sulfurique pendant plusieurs jours. Le résultat est resté liquide (l'acide *trans* fond à 133°). Ce liquide est facilement soluble dans un éther de pétrole léger; or l'acide *trans* y est très peu soluble (environ 1/1000) tandis que les acides *cis* le sont beaucoup plus.

J'en ai fait deux parts : la première, refroidie à — 15° pendant plusieurs heures, s'est prise en masse compacte dont les cristaux essorés fondent déjà à 55-56° : c'est l'acide de Liebermann ($f = 57°$); la 2e portion, laissée à la température ambiante (5 à 12°) et recouverte d'un verre de montre, a cristallisé au bout de 10 jours; ces cristaux essorés fondent à 37-38°; c'est l'acide d'Erlenmayer

($f = 41$-$42°$); mais pendant le temps où le cristallisoir est resté découvert, un germe d'acide de Liebermann a provoqué la transformation que l'on peut voir se propager à la vitesse de 5 mm. à l'heure. Après recristallisation à l'éther de pétrole, l'acide fond alors comme le premier à 66-57°. Enfin les liqueurs-mères ont été évaporées et le magma cristallin imprégné de liquide laissé plusieurs mois et recristallisé dans l'éther de pétrole. J'ai obtenu encore $f = 57°$ mais la liqueur-mère abandonne en outre des tables cristallines qui, triées à la pince fondent à 63-65° puis à 67-68° après recristallisation dans l'éther de pétrole. C'est l'acide allocinnamique $f = 68°$. Si on se souvient que l'acide *trans* est insoluble dans l'éther de pétrole, on conviendra qu'il ne s'en est pas formé.

En résumé, le Pd colloïdal sur amidon donne donc à froid, comme produit *primaire*, l'isomère le moins stable des acides *cis*-cinnamiques; les autres formes allotropiques ne se font qu'ensuite. Il ne se forme pas d'acide *trans*.

Hydrogénation de l'acide acétylène-dicarbonique.

L'acide acétylène-dicarbonique a été hydrogéné en solution dans l'eau et en milieu hétérogène eau-acétate d'éthyle. Les résultats ont été identiques.

Dans l'eau, par exemple, on opère sur 15 gr.; à la fin, le métal étant précipité, on filtre et évapore à sec. On reprend le solide par une petite quantité d'eau (40 cc.) où il est totalement soluble. Or l'acide *trans*, l'acide fumarique, est pratiquement insoluble (1/150 à 16°), tandis que l'acide maléique est très soluble. D'ailleurs, mon acide *brut* fondait entre 125 et 229°; l'acide maléique fond à 130°, tandis qu'à 200°, son isomère n'est pas fondu; une purification sommaire donne $f = 127$-$125°$. Enfin, chauffé au bain d'eau à 100° sous vide, il se déshydrate rapidement en donnant un corps fondant à 57°, ce qui est bien le point de fusion de l'anhydride maléique.

La solubilité de l'acide fumarique permet donc d'affirmer que la proportion d'acide *trans*, s'il existe, ne dépasse pas 1/60 du total

Hydrogénation de l'acide tétrolique

(en collaboration avec M. J. Yvon).

L'acide tétrolique a été préparé par carbonatation du dérivé sodé de l'allylène, et ce dérivé sodé avait au préalable été obtenu par action du gaz acétylénique sur l'amidure de sodium en suspension dans l'éther anhydre. Contrairement à l'action des autres carbures acétyléniques (acétylène excepté) l'action de l'allylène est lente; il faut faire repasser le gaz à plusieurs reprises sur l'amidure en laissant entre chaque passage plusieurs heures pour permettre l'action du gaz dissous. La carbonatation s'effectue elle aussi lentement, puis elle s'arrête avant que la quantité théorique soit absorbée.

La suspension éthérée est traitée par la glace et la liqueur aqueuse décantée, lavée à l'éther. L'acide est ensuite mis en liberté par HCl, et extrait à l'éther. L'acide tétrolique cristallise par départ de l'éther. On purifie par cristallisation dans l'éther de pétrole.

Hydrogénation. — Par exemple : 26 gr. + 3 cgr. de Pd en solution aqueuse. On extrait à l'éther, sèche et chasse l'éther. Il reste un liquide qui distille sous 15 mm. à point fixe : 73° (67°,5 sous 11 mm.). On recueille ainsi 23 gr. de liquide, et il ne reste pratiquement rien dans l'appareil (73° sous 15 mm., c'est bien le point d'ébullition de l'acide isocrotonique, tandis que j'ai trouvé 93° pour un échantillon d'acide *trans*). Dans l'air, mon acide bout à 169° comme l'acide isocrotonique, tandis que le *trans* bout à 181 ou 189° (selon les auteurs), et l'acide saturé à 161°. De plus, le liquide refroidi à 0° cristallise à la longue, puis fond de 8 à 11°. Les cristaux essorés fondent à 14-15°; or, l'acide isocrotonique fond à 15°, l'acide crotonique à 72°. Les constantes trouvées pour cet acide sont :

$$d_{15} = 1,028; \qquad n_D^{15} = 1,446$$

Rm observée : 21,33; Rm calculée : 20,74; Exaltation : 0,59

En résumé, les points de fusion et d'ébullition sont d'accord pour montrer l'absence de l'isomère *trans*.

Etude des homologues supérieurs des acides crotoniques et isocrotoniques en C^5, C^6, C^8, et C^9.

Les acides acétyléniques ont tous été préparés par la méthode classique : carbonatation du dérivé sodé du carbure-α-acétylénique à *n*-1 atomes de carbone. Pour les acides en C^8 et C^9, je trouve des points d'ébullition, très légèrement inférieurs (1 à 2°) à ceux de MM. Moureu et Delange, qui sont respectivement 142-143 sous 15 mm. et 153 sous 15 mm.

Acide α-penténoïque. — On a hydrogéné 23 gr. d'acide acétylénique en solution dans l'acétate d'éthyle, et arrêté la fixation d'hydrogène dès l'apparition d'une forte chute de vitesse, 400 cc. avant la fin théorique (volume absorbé, 5l,200, volume théorique 5l,600). L'acide obtenu après évaporation des solvants volatils, est liquide et distille presque intégralement de 91°,5 à 92° sous 19 mm. Les dernières gouttes (un demi cc.) montent vers 95°. Une deuxième distillation le donne passant à 88-88°,5 sous 15 mm.

On connaissait déjà un acide α-éthylénique en C^5 préparé par Auwers avec soin (22) par l'action de l'aldéhyde propionique sur l'acide malonique. L'acide d'Auwers bout à 108° sous 17 mm.: à 99° sous 10 mm., soit 106° sous 15 mm. Il est donc totalement distinct du précédent. En outre, l'important écart entre les points d'ébullition et la fixité de ce point montrent que la semi-réduction catalytique n'a donné qu'un seul composé :

(22) *Annalen der Chemie*, 1923, t. **432**, p. 68.

Comparaison des deux acides :

	Nouvel acide	Acide d'Auwers
Pt d'ébul.....	88-88°,5 sous 15 mm.	105° sous 15 mm.
n_D...........	1,448 à 21° (1,450 à 15°)	1,4525 à 16°,5 (1,453 à 15°) (23)
d...........	0,988 à 21° (0,992 à 15°)	0,9905 à 16°,5 (0,9915 à 15°)
Réfrac. mol..	27,09 (théorie : 26,36)	27,22
Exaltation...	0,73	0,86

Analyse. — Matière, 0gr,2625 ; baryte, 0,0855 n = 40 cc. + HCl 0,1 $n = 8{,}05$; $M = \frac{0{,}2625}{0{,}0002615} = 100{,}4$; Théorie 100.

Acide hexénoïque. — 2 expériences : 15 gr. et 11 gr. dans l'acétate d'éthyle; 100 cc. avant la fin théorique, la vitesse tombe à moitié ; on arrête. Le résultat des deux opérations passe intégralement de 104°,5 à 105°,5 sous 19 mm., puis à 102°,5-103°5 sous 17 mm. A la pression atmosphérique, à 201-202°. Il ne cristallise pas par refroidissement à — 20°. Auwers a aussi préparé un autre acide α-hexénoïque qui bout sous la pression atmosphérique à 217°, fondant à + 33° :

Comparaison des deux acides :

	Nouvel acide	Acide d'Auwers
Point d'ébullition...	100,5-101°,5 sous 15 mm.	
	201-202 (air)	217° air
d.................	0.962 à 21° (0,966 à 15°)	0,965 à 20° (0,9685 à 15°)
n.................	1,4495 à 21° (1,452 à 15°)	(1,459) (24)
Réfraction mol.....	31,75	32,10
Exaltation	0,77	1,12

Analyse. — Matière, 0gr,3070 ; baryte, 0,0855 n = 40 cc. + HCl 0,1 $n = 7{,}12$; $M = \frac{0{,}307}{0{,}0002708} = 113{,}3$; théorie, 114.

Premier acide α-octénoïque. — 40 gr. dans l'acétate d'éthyle. L'hydrogénation qui se fait très correctement sur 5 gr. est beau-

(23) Toutes les constantes ont été rapportées à 15°, en supposant que $\frac{dn}{dt}$ et $\frac{d\ \text{densité}}{dt}$ sont les mêmes que pour mes acides. L'indice a été calculé d'après la courbe de dispersion donnée par Auwers.

(24) Densité par extrapolation, indice déduit de la réfraction moléculaire d'Auwers.

coup plus pénible sur 40 gr.; la vitesse descendant trop mais d'une façon continue, il a fallu ajouter du catalyseur en cours de route. La fin se signale aussi par une chute brusque de la vitesse.

A la première distillation sous 15 mm., le thermomètre reste fixé à 127°, puis monte vers la fin à 129° :

Point d'ébullition : 127° sous 15 mm.
Densité : 0,944 à 10°; 0,940 à 15° Indice : 1,459 à 9°; 1,456 à 15°
Réfraction moléculaire : 41,12 (théorie : 40,20) Exaltation : 0,91

Analyse. — Matière, $0^{gr},3985$; 40 cc; baryte, 0,0855 *n* — 5,97 HCl 0,1 *n*;
$$M = \frac{0,3985}{0,0002819} = 141,7;\ \text{théorie } 142.$$

Deuxième acide α-octénoïque. — Comme je considérais que l'acide possédait la constitution *cis*, j'ai essayé de me procurer l'isomère *trans* par stéréomutation sous l'influence de l'iode. On sait que ce métalloïde transpose à peu près intégralement l'acide isocrotonique en acide crotonique, l'isostilbène en stilbène. D'autre part, en comparant les indices de mes acides en C^5 et C^6 avec ceux d'Auwers, je pensais que la stéréomutation devrait entraîner une augmentation de l'indice de réfraction, j'ai donc suivi l'opération au réfractomètre.

Un tube à essai de quartz contenant 15 gr. d'acide et quelques centigrammes d'iode, fut exposé au soleil. La solution est rose, elle devient brune à la longue, au bout de 15 jours. Après une trentaine d'heures d'exposition au soleil d'hiver l'indice n'avait pas varié à 2 unités près de la 4e décimale. J'en attendais 40. Le tube fut alors chauffé à 100°, et l'on vit au bout d'une journée l'indice passer de 1,458 à 11°, à 1,460. Au bout d'une trentaine d'heures, il était fixé vers 1,465 mais difficile à lire avec précision car le liquide avait fortement bruni.

L'iode détruit, l'acide est extrait à l'éther, lavé, séché et distillé. On obtient 9 gr. en deux fractions :

1° 143–148° sous $19^{mm},5$ .... 3 gr.
2° 148–149° sous $19^{mm},5$ .... 6 gr.

A la deuxième distillation, 5 gr. passent à point fixe : 141 sous 16; 143 sous 15 mm. Ils constituent bien un nouvel acide éthylénique en C^8 :

Analyse. — Matière, $0^{gr},3670$; baryte, 0,0855 *n* — 40 cc.; HCl, 0,1 *n* = 8,62;
$$M = \frac{0,3670}{0,0002558} = 143,2;\ \text{théorie } 142.$$

Refroidi lentement, cet acide se prend en masse entre + 6° et + 5°, il fond entre les mêmes limites. La première fraction n'est pas très impure puisqu'elle se congèle vers + 2° :

Constantes du 2e acide -α-octénoïque :

Point d'ébullition : 143° sous 15 mm.; Point de fusion : + 5 + 6°
$d_{17} = 0,944$ $d_{15} = 0,945$ $n_D^{17} = 1,461$
Réfraction moléculaire : 41,25 Exaltation : 1,04

En résumé, il y a bien transmutation sous l'influence de l'iode : 2 hypothèses sont possibles : ou stéréomutation ou déplacement de la double liaison. Nous discuterons plus loin les hypothèses et le résultat sera en faveur de la stéréomutation. Elle n'a pas été tout à fait complète puisque la 1re fraction contient manifestement encore un peu du premier acide éb. = 127°. Mais je ne saurais dire s'il y a eu équilibre entre les 2 formes ou réaction incomplète. Il faudrait étudier quantitativement la réaction.

1er Acide α-nonénoïque. — On a hydrogéné deux fois dans le cyclohexane, 18 gr. d'acide α-noninoïque, sans essai préalable, en surveillant la fin de la réaction. Il devait s'absorber 2l,300. On a une chute brusque à 2l,650-2l,670 (exemple cité plus haut). On obtient un liquide qui, à la première distillation, passe quasi intégralement à 139-140° sous 19 mm., à la seconde, à 140° sous 15 mm. :

Constantes

Point d'ébullition : 140° sous 15 mm.
Densité à 15° : 0,9815 $n_D^{15} = 1,458$
Réfraction moléculaire : 45,81 Exaltation : 0,98

Dosage :

Matière, 0,3700 ; baryte, 0,0855 n = 40 cm³ + HCl 0,1 n = 10,28

$$M = \frac{0,3700}{0,0002392} = 154,7 \text{ (théorie 156)}$$

2e Acide α-noninoïque. — Comme dans le cas de l'acide en C⁸, on a traité à 100° 15 gr. d'acide par une petite quantité d'iode. On obtient 9 à 10 gr. de liquide coloré en rose par l'iode libre et que l'on peut partager en 3 fractions :

1°	148–153° sous 14 mm............	2 gr.
2°	153–154° sous 14 mm............	6
3°	154–155° sous 14 mm............	1,5

La 2e fraction redistillée passe à 154°,5 sous 15 mm. Elle se prend en masse entre 1 et 2° et fond de même. La 3e fraction aussi. La 1re, notablement impure, fond vers — 10° ; elle contient vraisemblablement l'acide initial :

Constantes :

Point d'ébullition : 154°,5 sous 15 mm.
Point de fusion vers 1–2° $d_{15} = 0,936$ $n_D^{15} = 1,4635$
Réfraction moléculaire : 45,96 Exaltation : 1,13

Analyse. — Matière, 0gr,2875 ; baryte, 0,0855 n = 40 cc. + HCl 0,1 n = 15,95 ;

$$M = \frac{0,2875}{0,0001825} = 157,5 ; \quad \text{théorie } 156.$$

Acides α-nonénoïques déjà connus. — Des acides α-nonénoïques avaient été préparés par Fittig et Schneegans (25) qui n'indiquent

(25) Fittig et Schneegans, *Annalen der Chemie*, t. 227, p. 80.

pas de point d'ébullition; par Knoevenagel (26) au moyen de la synthèse malonique : son acide bout à 173° sous 20 mm. (on peut penser que cela ferait 167-168° sous 15 mm). Puis Harding et Weizmann (27) aussi par synthèse malonique, trouvent un acide bouillant à 144° sous 13 mm. (à 181 sous 60 mm.). On peut penser que leur acide passerait vers 146° sous 15 mm. Enfin, Auwers (22) fait aussi par le même procédé un acide dont ii ne donne pas le point d'ébullition, mais dont l'indice et la densité sont : (28)

		ou
d	= 0,936	0,934
n_D^{15}	= 1,458	1,456
Réfraction moléculaire	= 45,53	45,47
Exaltation	= 0,64	0,70

Détermination de la structure des divers acides en C^5, C^6, C^8, C^9.

Le problème de la détermination de la structure peut être résolu par la comparaison des points d'ébullition des acides avec ceux des acides crotoniques et isocrotoniques.

Voici le tableau résumé des points d'ébullition sous 15 mm. :

C^4	C^5	C^6	C^8	C^9
73° (isocroton.)	88 (*a*)	101 (*a*)	127 (*a*)	140 (*a*)
93° (crotonique)	106 (*b*)	(*x*)	143 (*c*)	151,5 (*c*)

a) Points d'ébullition des acides provenant de l'hydrogénation catalytique ; *b*) acide d'Auwers ; *x*) Auwers ne donne le point d'ébullition que sous 760 mm. (sous cette pression il bout 15 à 16° plus haut que mon isomère ; *c*) acide provenant de l'isomérisation des acides (*a*) par l'iode.

Le graphique suivant (*fig.* 2) montre très nettement que ces acides se partagent en deux séries : sur une première courbe sont les points d'ébullition de tous les acides provenant de la semi-réduction catalytique y compris l'acide isocrotonique; sur une deuxième, les acides d'Auwers, les acides isomérisés par l'iode, ainsi que l'acide crotonique. Ce classement fixe la constitution : les premiers sont *cis* comme leur chef de file, les deuxièmes, *trans* comme l'acide crotonique.

En outre, sur ce même graphique, j'ai ajouté les points d'ébulli-

(26) Knoevenagel, *Chemisches Centralblatt*, 1905, t. 1, p. 56.
(27) Harding et Weymann, *J. of the Chemical Society*, 1901, t. 9, p. 301.
(28) Les densités sont calculées pour la température de 15° d'après les nombres du mémoire d'Auwers; les indices sont calculés d'après sa courbe de dispersion.

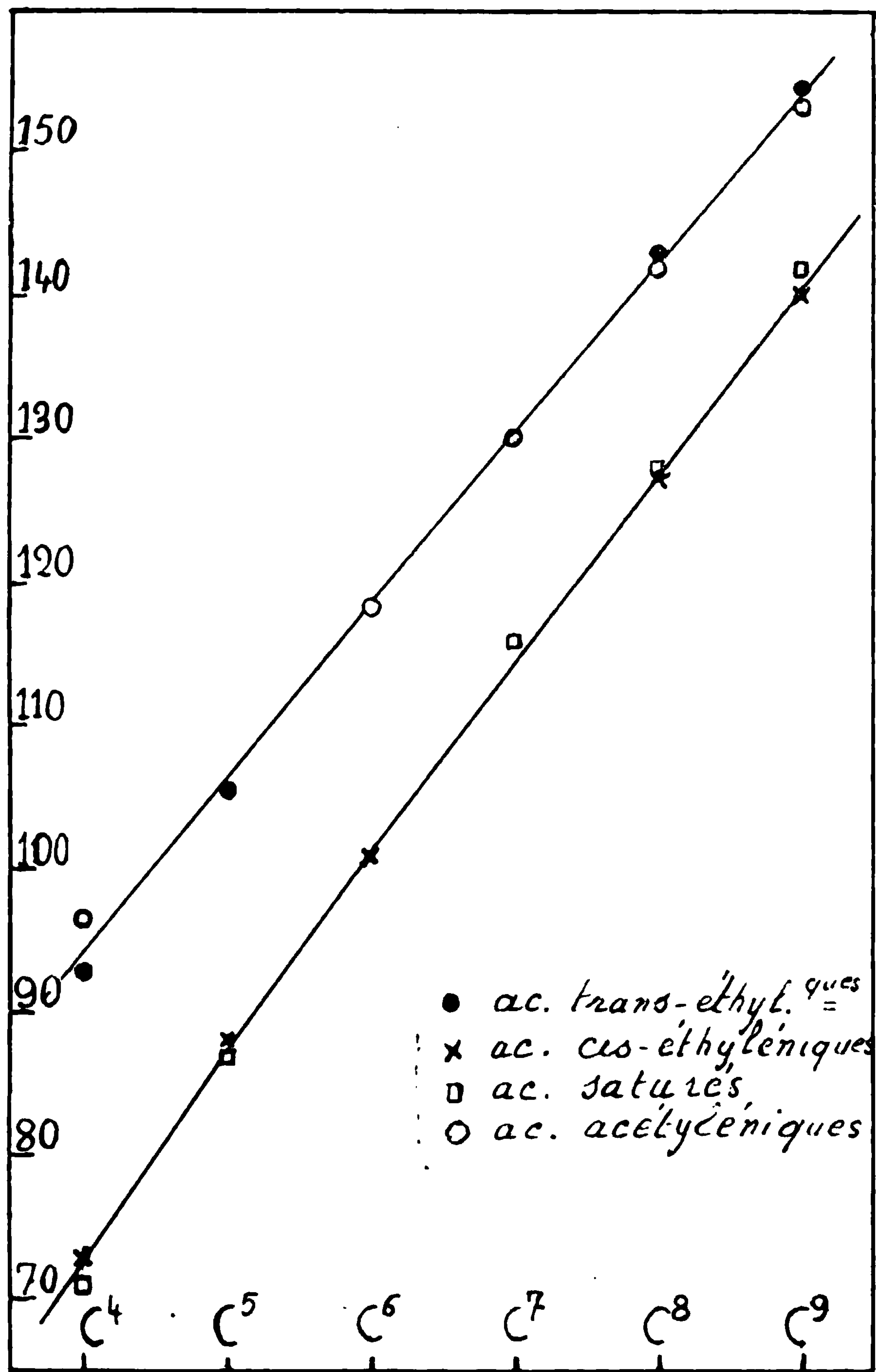


Fig. 2.

tion des acides correspondants, saturés et éthyléniques, points qui sont :

	C^4	C^5	C^6	C^7	C^8	C^9
Saturés.........	71	87	—	116	128	142
Acétylénique....	96,5	—	118,5	130	142	153

On voit que la courbe d'es points débullition des acides saturés

est pratiquement confondue avec celle des *cis*-éthyléniques, que celle des acétyléniques l'est avec celle des *trans*. Il doit en être à peu près ainsi d'après le schéma de Vant'-Hoff, car ies architectures *cis* et saturées d'une part, *trans* et acétyléniques d'autre part, sont géométriquement fort voisines.

Enfin, comme c'est la régie des isomères éthyléniques, les indices de réfraction, les réfractions moléculaires des composés *cis* sont les plus faibles, à poids moléculaire égal, ainsi que le souligne ce tableau :

	Densités 15°		Indices $n^{15^{\circ}}$		Réfractions		Exaltations	
	cis	trans	cis	trans	cis	trans	cis	trans
C^4	1,028	solide	1,446	—	21,33	—	0,59	
C^5	0,992	0,993	1,450	1,454	27,09	27,22	0,73	0,88
C^6	0,966	0,968	1,452	1,456	31,75	37,10	0,77	1,12
C^8	0,940	0,945	1,456	1,462	41,12	41,25	0,94	1,04
C^9	0,932	0,936	1,458	1,4635	45,81	45,96	0,98	1,13

Bien entendu, ces acides qui possèdent tous le groupement $CH=CH-CO^2H$, présentent tous une exaltation de leur réfraction moléculaire ; on voit qu'elle va en croissant avec le poids moléculaire :

Hydrogénation du tolane.

Dans ses expériences, Strauss obtenait, par un contact de 170 heures à 80° avec le mélange Zn-Cu alcool, un mélange qui devait contenir environ 20 à 25 0/0 de stilbène. Kelber et Schwartz n'ont hydrogéné par Pd colloïdal sur glutin, que 0gr,9 de tolane : ils ont obtenu un liquide qui, dès le début, laisse déposer des cristaux de stilbène ; puis ils caractérisent l'isostilbène en constatant simplement la prise en masse de leur liquide par l'iode au soleil. Il est difficile de savoir quelle pouvait être la proportion d'isostilbène dans leur mélange.

J'ai traité 4 échantillons de tolane en solution dans l'acétate d'éthyle en variant la proportion de solvant ; les résultats sont tous identiques. Par exemple : 17 gr. de tolane donnent, après évaporation de l'acétate à 50°, un liquide qui, refroidi, ne laisse pas déposer de cristaux. On sait que le stilbène *trans* fond à 124°, et qu'il est peu soluble dans l'isostilbène.

A la première distillation, j'ai eu :

1re fraction : 140°,5–141° sous 13 mm...... 13,5 gr.
2e — 141°–146° — ..... 1,5 gr.

et il reste quelques gouttes de liquide dans l'appareil.

Les points d'ébullition connus sont respectivement 139–140°

sous 12 pour l'isostilbène, 166-167° sous 12 mm. pour le stilbène.

Ceci prouve déjà qu'il y a très peu de stilbène.

La 2e fraction et les queues recueillies, fortement refroidies, laissent déposer quelques cristaux : 0gr,3 fondant de 85 à 92°. Recristallisés dans l'alcool où le stilbène est très peu soluble, ils fondent à 118-120° et leur mélange avec du stilbène, à 122° (théorie 124°). On peut donc affirmer que la proportion du stilbène ne dépasse pas 2 0/0. Cet isomère ne s'est vraisemblablement pas produit pendant l'hydrogénation; Strauss a montré, en effet, qu'en une heure de chauffage à 170°, l'isostilbène se prend en masse. Or ma distillation a duré 40 à 45 minutes ce qui suffit pour expliquer la présence des 2 0/0 de stilbène. J'ai d'ailleurs constaté que, à chaque nouvelle distillation le thermomètre, fixe presque tout le temps, monte à la fin et qu'il reste toujours dans les ballons quelques gouttes cristallisant par refroidissement.

Constantes de l'isostilbène obtenu :

$$d_{13} = 1,023; \quad d_{16} = 1,020; \quad d_{24} = 1,014; \quad n_D^{13} = 1,620$$

Réfraction moléculaire $R_M^D = 61,81$ (théorie : 59,183)

Exaltation : 2,63

Hydrogénation de l'alcool phénylpropiolique. Etude de l'alcool cis-cinnamique.

On a traité 15 gr. d'alcool phénylpropiolique (Eb. = 136,5 sous 14 mm.) dilué dans l'acétate d'éthyle. L'apparition de la discontinuité indique qu'il faut s'arrêter un peu avant que la quantité d'hydrogène théorique soit absorbée. Dès la première distillation on obtient 11 gr. passant à point très fixe 125,5 sous 13mm,5 et un résidu qui ne distille pas. Une nouvelle distillation ne change pas le point d'ébullition.

Ce nouvel alcool est bien un alcool éthylénique, mais son point d'ébullition est fort différent de celui de l'alcool ordinaire qui est 142-144° sous 14 mm.

Analyse. — Matière, 0,293; eau, 0,202; CO^2, 0,870. — Calculé pour $C^9H^{10}O$: H 0/0, 7,46; C 0/0, 80,6; O 0/0, 11,94. — Trouvé : H 0/0, 7,66; C 0/0, 80,9; O 0/0, 11,64. — Densité : $d_{20} = 1,040$; $d_{14} = 1,045$. — Indice : $n_D^{14} = 1,578$. — Réfraction : $R_M = 42,25$. — Théorie, 41,23; $\varepsilon = 1,03$.

Ces constantes sont, comme on s'y attendait, voisines de celles de l'alcool ordinaire, mais inférieures :

$$d_{20} = 1,044 \qquad n_D^{20} = 1,582 \qquad R_M = 42,83 \qquad \Sigma = 1,60$$

L'alcool ordinaire est très peu soluble dans l'éther de pétrole léger (1/250); celui-ci est notablement plus soluble (1/8 environ). Refroidi à — 20°, il ne cristallise pas; au contraire, si on ajoute des germes ($f = 32°$) d'alcool cinnamique, il les dissout.

L'odeur agréable de ce nouvel alcool est, de plus, nettement distincte de celle de son isomère.

Tout ceci montre d'une part que ce nouvel alcool est un isomère bien distinct de l'alcool cinnamique connu; d'autre part que ce dernier ne s'est pas formé en quantité appréciable.

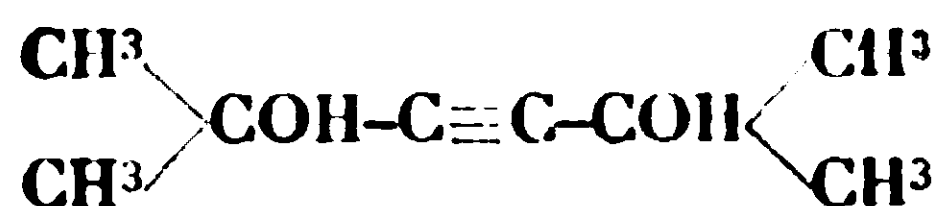
Par ses rapports avec l'acide cinnamique, on pouvait prévoir que l'ancien alcool était *trans*; cela ne fait plus de doute maintenant que l'on connaît son isomère qui doit être *cis*, car son point d'ébullition et son point de fusion sont inférieurs, sa solubilité plus grande, son pouvoir réfringent plus faible.

La comparaison des points d'ébullition, sous 14 mm., des alcools saturé, *cis*, *trans*, acétylénique montre qu'ils se rangent dans l'ordre suivant : saturé 120-121 ; *cis* 126 ; acétylénique 136, *trans* 142-144. La ressemblance des architectures se traduit moins nettement que dans le cas des acides mais, ici encore, les différences *cis*-saturé, *trans*-éthylénique sont faibles par rapport à la différence *cis-trans*.

Phényluréthane. — On met de l'alcool et de l'isocyanate de phényle dans l'éther de pétrole en tube scellé à froid. Au bout de 24 h. on recueille d'abondants cristaux qui, lavés, fondent à 88°-88°,5. 2 cristallisations dans l'éther de pétrole portent le point de fusion à 89°,5. Or, on donne pour l'uréthane connue 90°,5-91° (29). J'ai préparé cette dernière et mélangé par broyage avec la précédente; le mélange fond dès 65°. Le voisinage des points de fusion n'est donc qu'une coïncidence : on a bien obtenu l'uréthane *cis*.

Analyse. — Matière, 0,2190; eau, 0,122; CO^2, 0,616. — Trouvé : H 0/0, 6,19; C 0/0, 76,7. — Théorie pour $C^{16}H^{15}O^2N$: H 0/0, 5,92; C 0/0, 76,0.

Hydrogénation du tétraméthylbutinediol.



(en collaboration avec M. Rambaud).

M. Salkind et Mlle Vilenkina qui avaient déjà étudié la fixation de deux atomes d'hydrogène sur le glycol acétylénique avaient obtenu un premier isomère, l'isomère α ($f = 76,5$-77) très peu soluble dans l'éther de pétrole (0,55 0/0), puis un deuxième isomère β ($f = 69$-69°,5) notablement plus soluble (5,14 0/0); leur catalyseur était le palladium colloïdal sur albumine ou sur gomme arabique. Par la suite ils ont montré que le pourcentage d'isomère α était d'autant plus grand que la vitesse d'hydrogénation était plus grande; ils obtenaient par exemple à partir de 5 gr. d'acétylénique, 0gr,2 de glycol α avec 1 mgr. de Pd; 1gr,5 de glycol α avec 20 mgr de Pd. Nous savons maintenant (3) que l'isomère β est l'isomère *cis*, que l'isomère α un mélange ou plutôt une solution solide de composition 5/6 *cis*, 1/6 *trans* et que l'isomère fond à 102°.

La présence d'isomère *trans* (30) avait contribué à me fair

(29) *Bulletin de Schimmel*, avril 1910.

(30) A cette époque je croyais que la proportion de *trans* était beaucoup plus forte qu'elle ne l'est réellement, c'est-à-dire $\frac{1,5}{6} \cdot \frac{1}{5} = .05$ dans l'expérience où on emploie 20 mgr. de palladium.

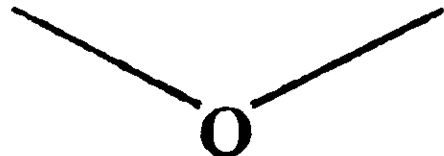
rejeter les acides aminés comme support du catalyseur. De fait, dans des expériences déjà anciennes (8) j'avais montré que le palladium sur amidon ne donnait pas plus de la 1/200e partie de cristaux α c'est-à-dire que la proportion d'isomère *trans* ne dépassait pas 1/1200e. Nous avons repris cette étude en variant les conditions de l'expérience et nous pouvons affirmer que notre catalyseur réalise la *cis*-addition avec une précision beaucoup plus grande encore.

Nous nous sommes arrêtés au mode expérimental suivant pour rechercher et doser les corps formés : le liquide de l'hydrogénation, est soigneusement extrait à l'éther sulfurique, l'éthèr est *séché* puis chassé au B.-M. Le résidu, séché dans le vide sulfurique, est dissous à chaud dans uu grand volume d'éther de pétrole léger fraîchement redistillé. On laisse l'éther refroidir puis s'évaporer lentement. Dans ces conditions, le glycol *cis* se dépose en gros cristaux monocliniques tandis que la solution solide α (si elle s'est produite) forme de fines aiguilles très légères qui flottent dans le liquide. Par lévigation et lavage on entraîne la majeure partie des aiguilles, on termine la séparation par un triage des gros cristaux à la pince. On recommence ensuite sur chacune des parties obtenues. Dans toutes ces opérations, les pertes sont inévitables mais nous pensons qu'elles doivent être relativement les mêmes pour les deux espèces et que, par conséquent, le rapport des poids de cristaux recueillis est égal au rapport des poids de cristaux α et β.

Les hydrogénations ont été effectuées tantôt en milieu homogène car le glycol acétylénique est soluble dans l'eau, tantôt en rendant le milieu hétérogène par addition d'acétate d'éthyle; elles ont porté sur un poids de glycol variant de 10 à 30 gr.

En milieu homogène nous avons fait varier deux facteurs : 1° le poids du catalyseur qui s'est élevé jusqu'à 40 mgr.; 2° la réaction du milieu tantôt acide, tantôt basique, tantôt neutre. En aucun cas il ne s'est fait de cristaux α.

C'est en milieu neutre ($p_H = 7,1$ maintenu par un tampon de phosphates) et en milieu alcalin (jusqu'à une solution $n/100$ de soude) que les vitesses d'hydrogénation sont les plus fortes et les rendements les meilleurs, quasi théoriques. En milieu acide, une réaction secondaire déjà signalée au début de ce mémoire, prend de l'importance dès que la solution est notablement acide $n/10$ par exemple : sous l'influence des ions H, le glycol *cis* donne l'oxyde interne $(CH^3)^2$-CH-CH=CH-CH-$(CH^3)^2$. Les rendements en glycol



cis sont donc moins bons, mais cette déshydratation d'oxyde ne saurait masquer la formation de glycol *trans* car nous avons vérifié que ce dernier ne peut donner d'oxyde.

En milieu hétérogène (eau, acétate d'éthyle), lorsque la phase aqueuse est acide ou neutre, le catalyseur quitte l'état colloïdal et vient se mettre à la surface de séparation; c'est donc sur cette surface qu'a lieu la catalyse; les aiguilles α s'y forment alors en quantité notable. Dans une expérience où la phase aqueuse était une solution HCl $n/3$, nous en avons obtenu jusqu'à 1/6, c'est-à-

dire que les deux isomères s'étaient produits dans la proportion de 35 parties de *cis* pour une de *trans*. Lorsque la phase aqueuse est basique, la pellicule ne se forme pas, la catalyse a lieu au sein de l'eau, la proportion d'aiguilles a est très faible 1/75 par exemple soit 1/450 de glycol *trans*.

Il est conforme à la théorie énoncée plus haut de penser que l'apparition du composé *trans* dans ces expériences est due à l'addition d'acétate ou plutôt des impuretés qu'il amène avec lui (acide acétique, alcool, etc.). Des expériences sont en cours pour essayer d'augmenter la proportion de *trans*.

Hydrogénation de l'aldéhyde phénylpropiolique et de son acétal diéthylique.

(En collaboration avec M. J. Yvon.)

L'aldéhyde phénylpropiolique et son acétal diéthylique ont été d'abord préparés par la méthode de Claisen (31).



Dans ce procédé il reste toujours des traces de brome; j'ai été conduit à considérer comme indésirable la présence de cet halogène et à le rendre en partie responsable des difficultés que je rencontrais.

La méthode de Moureu et Delange (32) donne des produits plus purs; c'est elle qui a été employée par la suite. On fait agir l'éther de Kay sur le magnésien du phénylacétylène ce qui donne, avec d'excellents rendements, l'acétal phénylpropiolique, puis l'aldéhyde par hydrolyse.

Une première difficulté se présente: la triple liaison de cette aldéhyde résiste de façon curieuse à l'addition d'hydrogène; même en augmentant jusqu'à 100 mgr. le poids de Pd, on n'arrive que péniblement à fixer une centaine de cm³ d'H. Et encore, il est probable que la réduction porte sur la fonction aldéhyde comme le montre une expérience faite avec un catalyseur plus énergique, le noir de Pt de Vavon: après lui avoir fait fixer 4 atomes d'hydrogène, la fonction aldéhyde avait disparu et j'ai pu isoler trois composés, tous non saturés.

Nous avons donc dû nous contenter d'étudier la réduction de l'acétal diéthylique. Dans les premières expériences, cette réduction a été effectuée en agitant le colloïde soit avec l'acétal seul, soit avec une solution d'acétal dans l'éther acétique: les résultats ont été à peu près identiques.

L'hydrogénation était accompagnée d'une hydrolyse partielle de nos produits et de la mise en liberté des aldéhydes; nous nous

(31) Claisen, *D. ch. G.*, t. 31, p. 1022.
(32) Moureu et Delange, *C. R.*, t. 138, p. 1341.

étions cependant assurés au préalable que la vitesse de saponification des acétals acétylénique, saturé, éthylénique par l'eau pure était très lente à la température du laboratoire; pourtant, pendant la catalyse, il y eut hydrolyse d'une portion importante des eorps mis en œuvre.

En outre, il devint évident dès les premières distillations que le Pt colloïdal n'avait pas l'action sélective habituelle : il restait des composés acétyléniques et, par contre, des composés saturés s'étaient formés : nous avions un mélange d'au moins 5 ou 6 corps passant vers 105, 113, 125, 132, 146 sous 16 mm. Le 1er et le dernier pouvaient s'isoler ; c'étaient l'aldéhyde dihydrocinnamique et l'acétal acétylénique. Fait intéressant : aucune des fractions n'avait l'odeur de cannelle de l'aldéhyde cinnamique.

Il fallait empêcher cette saponification. Nous y sommes arrivés en diluant l'acétal phénylpropiolique d'un solvant absolument insoluble dans l'eau et ne dissolvant lui-même pas d'eau du tout : le diméthylcyclohexane. Grâce à ce solvant, et malgré une agitation de 5 à 6 heures avec le colloïde aqueux, les liquides résultant de l'hydrogénation n'avaient plus l'odeur si forte et si caractéristique des aldéhydes.

Résultat d'une expérience : Nous avons traité en une seule opération 150 gr. d'acétal dilué dans 500 gr. de diméthylcyclohexane. La vitesse de catalyse, grande au début, tombait vite; nous avons dû à plusieurs reprises arrêter l'opération, décanter le liquide organique, filtrer le métal précipité et ajouter une nouvelle charge de catalyseur; chaque fois la catalyse repartait à grande vitesse (20 l. par h.) pour retomber ensuite.

On a fixé 17l.500 d'hydrogène ce qui correspond à 2 atomes par molécule. Les distillations ont été conduites d'abord sous 2 mm. environ puis dans le vide de la trompe à eau; au 4e tour, nous avons eu :

1°	20 gr.	de têtes de	80 à 131°	sous	15,5 mm.
2°	60	—	130 à 132	—	16
3°	11	—	132 à 146	—	—
4°	30	—	146 à 147	—	—

Constantes de la 2e fraction : $d_{15} = 0,966$ $d_{21} = 0,959$ $n_D^{21} = 1,492$

Constantes de la 4e fraction : $d_{15} = 0,995$ $d_{21} = 0,987$ $n_D^{21} = 1,516$

Les têtes, dont une partie a été perdue, ne présentaient pas de palier marqué; elles ne contenaient ni aldéhydes ni acétals.

(33) Ces constantes sont celles de la matière première; elles sont identiques à celles qui sont indiquées par Moureu. Claisen donne des constantes très légèrement différentes, mais l'acétal préparé par son procédé contient du brome.

(34) Il n'a été trouvé que le point d'ébullition de l'acétal diméthylique. Par comparaison avec les acétals cinnamiques correspondants on peut déduire une valeur très approchée du point de l'acétal diéthylique saturé.

Les points d'ébullition, les indices et les densités des acétals connns sont :

	Acétal acétylénique (33)	Saturé (34)	Cinnamique
Pt d'ébull......	146-147° sous 16 mm.	environ 130° sous 16 mm.	145-146° sous 16 mm.
Densité........	$d_{15} = 0,995$ $d_{24} = 0,987$		$d_{15} = 0,980$
Indice	$n_D^{24} = 1,516$		

Etude de la fraction 4. — S'il s'était formé de l'acétal cinnamique, il ne pourrait pas être séparé de l'acétylénique puisqu'ils bouillent au même point; on le retrouverait dans la fraction 4. Or, les constantes de celle-ci montrent qu'elle n'en contient pas : nous retrouvons en effet identiquement celles de la matière première.

L'hydrolyse de la fraction 4 donne d'ailleurs un liquide passant à 114-115° sous 16 mm. dont l'indice et la densité sont $d_{15} = 1,066$, $n_D^{15} = 1,6065$, c'est-à-dire exactement celles de l'aldéhyde phénylpropiolique. On ne peut pas déceler l'odeur si caractéristique de l'essence de cannelle.

Tout ceci nous permet d'affirmer que la réduction de l'acétal acétylénique ne donne pas d'acétal cinnamique. Or les relations de l'aldéhyde cinnamique avec l'acide cinnamique font penser *à priori* qu'elle doit avoir la constitution *trans*.

Eude de la fraction 2. — Son point d'ébullition est voisin de celui de l'acétal saturé mais elle fixe énergiquement le brome; elle contient donc un isomère de l'acétal cinnamique. Cet isomère n'est malheureusement pas seul car, d'une part, la densité comparée à celle de l'acétal éthylénique connu est trop faible (elle devrait être 0,975 à 15°); d'autre part, l'analyse donne un excès d'hydrogène :

	Acétal saturé $C^{13}H^{20}O^2$	Fraction n° 2	Acétal éthylénique $C^{13}H^{18}O^2$
C	75,00	75,7	75,72
H	9,61	9,16	8,73

(Matière 0,2765 H^2O : 0,228 CO^2 : 0,7675)

Nous n'avons pu réussir à obtenir des nombres meilleurs.

Hydrolyse de la fraction 2. — Elle a été réalisée par contact avec de l'eau pure à la température du laboratoire pendant un mois environ, pour éviter la présence d'acides minéraux :

A la distillation nous avons eu au 4e tour :

1re fraction (faible)...........	107-109°	sous 16 mm.
2e — (importante)......	111-113	—
3e — (très faible)	113-130	—
4e — —	130-182	—

Constantes pour la 1re fraction : $d_{20} = 1,014$ $n_D^{20} = 1,535$
— 2e — $d_{20} = 1,032$ $n_D^{20} = 1,565$

Les constantes des aldéhydes connues sont :

	Point d'ébullition	Densité	Indice
Saturée.......	107-108° sous 16 mm	1,005 ?	—
Cinnamique...	124-126 —	1,050 à 20°	1,620 à 20°
Acétylénique..	113-144 —	1,068 à 12°	1,608 à 12°

La fraction 4 est donc constituée par le mélange initial non hydrolysé.

Le point d'ébullition de la fraction 1 est celui de l'aldéhyde saturée; sa densité un peu forte, ainsi que l'action du brome, montrent qu'elle est mélangée d'une aldéhyde éthylénique.

La fraction 2, de beaucoup la plus importante, contient en majeure partie une nouvelle aldéhyde éthylénique :

Analyse matière 0gr,301 H^2O : 0,177 CO^2 : 0,900

	Ald. saturée	Ald. éthylénique	Trouvé
C..............	80,60	81,81	81,55
H..............	7,46	6,06	6,53

L'excès d'hydrogène confirmé par d'autres analyses, ainsi que la densité trop faible par rapport à celle de l'aldéhyde cinnamique, montrent que notre nouvelle aldéhyde n'a pas pu être séparée totalement de l'aldéhyde saturée; nous pensons qu'elle en contient entre 1/4 et 1/3.

L'odeur de cette aldéhyde est nettement différente de celle de son isomère; elle a un parfum de fleurs.

En résumé, la semi-réduction de l'acétal diéthylique de l'aldéhyde phénylpropiolique ne nous donne pas de dérivé cinnamique, mais un acétal bouillant à 130-132° sous 16 mm. et une aldéhyde passant vers 113° qui sont vraisemblablement le diéthyl-acétal et l'aldéhyde *cis*-cinnamique.

Des recherches sont actuellement poursuivies pour essayer d'en augmenter la pureté en étudiant l'action du catalyseur.

Cas de la méthylpropionylacétone et de la méthylphényléthynyl-cétone.

Sur ces deux cétones, le palladium colloïdal ne permet pas de fixer seulement 2 atomes; on obtient ici encore des mélanges de cétones saturées éthyléniques, acétyléniques.

La première, CH^3-CO-C≡C-CH^3 a été préparée par M. J. Yvon (35). Son hydrogénation donne un liquide distillant sur une vingtaine de degrés de 110° à 130°; il a été impossible, vu le peu de matière traitée d'y distinguer des fractions nettes.

La deuxième CH^3-CO-C≡C-C^6H^5 a été préparée suivant les indications de MM. Moureu et Delange (36). Il en a été traité 25 gr. qui

(35) J. Yvon, *C. R.*, t. **180**, p .748.
(36) Moureu et Delange, *Bull. Soc. chim.*, t. **25**, p. 312.

ont donné un mélange passant de 122 à 142° sous 16 mm. Après 3 tours de distillation, aucun palier n'a pu être décelé entre 122 et 141°, mais il s'en est présenté un très net à 141-143°; ce point est justement le point d'ébullition de la benzylidène-acétone.

Cette fraction 141-143 restée liquide, s'est prise en masse par un germe de benzylidène-acétone; essorés, les cristaux fondaient à 40-42° et le point ne variait pas par addition de cette cétone.

Les fractions de 130 à 141, refroidies et ensemencées en ont donné aussi; il faut considérer au total que la moitié des produits d'hydrogénation est formée de cette benzylidène-acétone: le reste est sans doute un mélange de saturée (Eb. = 119-121° sous 16 mm.) et d'acétylénique (Eb. = 126-127° sous 16 mm.).

Je pensais *à priori* que, puisqu'elle était la seule connue, la benzylidène-acétone devait être *trans* : son point d'ébullition beaucoup plus élevé que celui des cétones saturée et acétylénique semblait devoir le confirmer; j'espérais, ici aussi, obtenir un autre isomère; on voit que cet espoir a été déçu.

Résumé. — Il résulte donc des expériences décrites dans ce mémoire, que l'addition de deux atomes d'hydrogène sur une liaison acétylénique se fait *uniquement en position cis* quand l'agent de fixation est du palladium colloïdal stabilisé par l'amidon. Les résultats contradictoires obtenus tant par les hydrogénants chimiques que par d'autres catalyseurs d'hydrogénation peuvent s'expliquer par l'hypothèse proposée : pendant la fixation, la molécule naissante est dans un état très instable: elle est infiniment plus sensible aux différents agents chimiques que la molécule achevée; en particulier, elle subit énergiquement l'influence des catalyseurs de stéréomutation ou des facteurs d'orientation. A l'appui de cette hypothèse, plusieurs expériences ont été décrites qui mettent en évidence la grande sensibilité des molécules éthyléniques au moment de leur naissance.

Le catalyseur d'hydrogénation a donc été choisi de manière à éviter toute cause de stéréomutation ou d'orientation *trans*.

Les études ont porté sur un carbure, 6 acides, 1 diacide, 1 alcool, 1 glycol, une aldéhyde. Dans les 4 cas (tolane, acides tétrolique, phénylpropiolique et acétylène-dicarbonique) les isomères éthyléniques étaient connus et la structure établie sans aucun doute. On a utilisé ensuite les acides α-acétyléniques en C^5, C^6, C^8, C^9.

Pour déterminer la constitution des acides éthyléniques obtenus, on a montré qu'ils étaient sans aucun doute les homologues supérieurs de l'acide isocrotonique tandis que les 4 autres acides α-éthyléniques en C^5, C^6, C^8, C^9 étaient les homologues de l'acide crotonique.

Sur ces 4 derniers, deux (ceux en C^8 et C^9) ont été préparés à partir des premiers par stéréomutation sous l'influence de l'iode. L'aldéhyde phénylpropiolique a donné un nouvel alcool cinnamique. L'aldéhyde phénylpropiolique ne s'hydrogène pas, mais son acétal diéthylique a donné un nouvel acétal puis par hydrolyse une nouvelle aldéhyde cinnamique.

Ce nouvel alcool et cette nouvelle aldéhyde sont très probablement *cis*, car leurs isomères connus ont très vraisemblablement la

constitution *trans* à cause de leurs rapports avec l'acide cinnamique.

Enfin le tétraméthylbutinediol donne un seul composé considéré jusqu'ici comme *trans* mais qui est certainement de structure *cis* ainsi qu'il a été montré dans un travail précédent.

N° 136. — L'action d'une ébullition prolongée sur quelques halogénures organomagnésiens;

par Henry GILMAN et Edith L. St. JOHN.

(14.4.1929.)

Introduction.

Il est fréquemment nécessaire de faire bouillir à reflux pendant de longues heures les réactions comportant l'emploi du réactif de Grignard. Une telle ébullition à reflux peut être faite avec des solutions éthérées ou à des températures plus élevées lorsqu'on emploie des mélanges éther-benzène ou éther-toluène. Habituellement dans de telles conditions, l'expérimentateur se contente de mettre à l'extrémité libre du réfrigérant un tube desséchant rempli d'un mélangé de chlorure de calcium et de chaux sodée. De cette façon, le mélange en réaction et en particulier le réactif de Grignard inutilisé est protégé d'une décomposition atmosphérique dûe à l'humidité ou à l'anhydride carbonique. Cependant, il y a un autre constituant de l'atmosphère qui peut réagir avec le composé RMgX : c'est l'oxygène. Tous ces constituants atmosphériques nuisibles (oxygène, humidité et anhydride carbonique) peuvent naturellement être évités en opérant dans une atmosphère inerte pure et sèche comme par exemple, une atmosphère d'azote ou d'hydrogène. Cependant, en général, on n'a pas l'habitude d'opérer dans de telles atmosphères sauf dans des cas spéciaux.

Dans une série de travaux concernant les vitesses de réaction, il a été nécessaire de déterminer les temps approximatifs nécessaires pour que tout le réactif de Grignard soit utilisé. Evidemment de tels résultats (lorsque les expériences durent pendant longtemps et à des températures élevées) n'auraient aucune signification si la vitesse de décomposition par l'oxygène était très grande. Ceci a été un des buts principaux du travail actuel. Les résultats obtenus avec quelques réactifs de Grignard typiques (bromure de butylmagnésium *n*, chlorure de benzylmagnésium et bromure de phénylmagnésium) montrent qu'il y a une décomposition nette du réactif de Grignard, particulièrement aux températures élevées que donnent les mélanges éther-benzène et éther-toluène.

Nous croyons que cette décomposition n'est pas due à la chaleur. Récemment, Gilman et Peterson (1) ont montré que le bromure d'éthylmagnésium est apparemment stable à la température d'ébullition du *p*-cymène (175°). Dans le travail actuel, nous montrons que l'on peut faire bouillir à reflux pendant 9 heures du bromure de

(1) GILMAN et PETERSON, *Rec. tr. chim.* 1929, t. 48, p. 247.

phénylmagnésium dans un mélange éther-benzène à environ 78° sans qu'on observe de décomposition appréciable lorsque l'air est rigoureusement exclu. Notre opinion est que la décomposition des réactifs de Grignard (protégés de l'humidité et de l'anhydride carbonique par un tube desséchant contenant du chlorure de calcium et de la chaux sodée) est due à l'oxygène qui diffuse dans le système. Cette opinion trouve un appui dans des travaux antérieurs de Gilman et Wood (2) sur l'oxydation des halogénures d'arylmagnésium. Ils ont trouvé que, quoique le rendement en phénol que l'on obtient immédiatement après la préparation du bromure de phénylmagnésium soit de 2,9 0/0, ce rendement devient égal à 6,8 0/0 lorsque l'on fait bouillir à reflux pendant 8 heures la solution éthérée (dans un ballon fermé par un tube à chlorure de calcium et chaux sodée). Quand, dans des conditions semblables, mais en ayant remplacé la plus grande partie de l'éther par du benzène, on fait bouillir la solution 8 heures à 78°, le rendement en phénol devient 16,1 0/0. Le rendement augmente encore et devient 21,9 0/0 lorsque l'ébullition a lieu dans un mélange d'éther et de toluène à 108° pendant 6 heures. Ce rendement élevé est très voisin de leur rendement maximum en phénol (29 0/0) lorsque l'on ajoute de l'oxygène au bromure de phénylmagnésium jusqu'à ce que tout le réactif de Grignard soit utilisé.

Par conséquent, pour une ébullition de longue durée aux températures élevées, il est préférable soit d'opérer dans une atmosphère inerte, soit d'employer un appareil spécial ou scellé qui permet de faire l'opération dans une atmosphère inerte. Ceci est désirable dans de telles conditions pour différentes raisons faciles à comprendre. Premièrement, cela conserve le réactif de Grignard. Deuxièmement, on évite une trop grande contamination des produits de la réaction par les nombreuses impuretés provenant de l'oxydation du composé RMgX et de l'éther (2). Troisièmement, il y a la possibilité des influences anticatalytiques (3).

Il y a une autre façon d'éviter ces difficultés, c'est de préparer le réactif de Grignard (suivant la méthode primitive de Barbier) en ajoutant le composé RX et le corps qui doit réagir au magnésium dans l'éther (ou dans un mélange éther-benzène ou dans d'autres mélanges) à une vitesse telle qu'il n'y ait pas une accumulation excessive du composé RMgX. Ce procédé ne peut pas toujours être employé pour plusieurs raisons parmi lesquelles il y a la difficulté dans un certain nombre de cas de faire réagir le composé RX avec le magnésium en présence du corps qui doit entrer en réaction.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Toutes les expériences ont été faites dans un flacon de 250 cc à 3 tubulures pourvu d'un agitateur avec une fermeture au mercure, d'un entonnoir à séparation d'abord, puis d'un thermomètre et d'un réfrigérant muni d'un tube desséchant rempli d'un mélange

(2) Gilman et Wood, *J. Am. chem. Soc.*, 1926, t. 48, p. 806.
(3) Gilman et Vanderwal, *Rec. tr. chim.*, 1929, t. 48, p.

de chlorure de calcium et de chaux sodée. Ce tube desséchant est rempli avec des réactifs frais au début de chaque expériences.

Les quantités de composé RX et de magnésium sont respectivement de 0,1 molécule et 0,1 atome. Après la préparation du réactif de Grignard qui est faite dans 60 cc. d'éther environ, le flacon est presque entièrement rempli avec de l'éther (dans les expériences avec l'éther). Quand on emploie des mélanges éther-benzène ou éther-toluène, on chasse la plus grande partie de l'éther par distillation au bain-marie et on ajoute du benzène (ou du toluène) jusqu'à ce que le flacon soit presque rempli.

L'ébullition avec agitation est faite pendant le jour; et à la nuit et quelquefois pendant le jour, la fiole à réaction (après refroidissement à la température ordinaire) est protégée contre l'air atmosphérique en bouchant soigneusement le tube desséchant. La température interne des mélanges éther-benzène et éther-toluène est en général inférieure de 3° à 4° au point d'ébullition du benzène ou du toluène au début de l'expérience. Cependant la température s'élève graduellement jusqu'au point d'ébullition du benzène ou du toluène.

A des intervalles déterminés, on prélève des échantillons et on cherche le réactif de Grignard par la réaction colorée de Gilman et Schulze et Heck (4). Les premiers échantillons prélevés sont de 1 cc. Mais lorsque la solution devient progressivement plus dilué par rappport à la quantité de réactif de Grignard présente, on fait des prises d'essai de 5 cc. A la fin, on prélevait 10 cc. et on a considéré que tout le composé RMgX avait été utilisé lorsque la réaction était négative sur une prise d'essai de 10 cc. On n'a pas prélevé de cette manière beaucoup de la solution, parce que en général, on a fait une expérience préliminaire pour déterminer approximativement le temps nécessaire pour la disparition du réactif de Grignard. Dans un certain nombre de cas, on a fait des expériences-témoin, et en dépit du temps inhabituel nécessaire pour la décomposition des composés RMgX, on a obtenu des résultats concordants dans plusieurs essais faits avec un même halogénure organo-magnésien. Les résultats donnés dans le tableau I sont les moyennes dans les cas ou on a fait plusieurs essais.

a) Ce temps est le temps réel d'ébullition. Le temps pendant lequel les mélanges ne bouillent pas (mais sont à l'abri de l'air) varie considérablement. En général, le temps pendant lequel les mélanges ne bouillent pas peut être jusqu'à 3 fois égal au temps que dure l'ébullition, mais en moyenne, il est environ 2 fois le temps de l'ébullition. Il est naturellement possible que le temps pendant lequel l'ébullition n'a pas lieu puisse avoir une importance par suite d'une action lente de l'oxygène diffusé sur l'éther, dont le peroxyde peut être un facteur important dans l'oxydation des réactifs de Grignard (voir note 2). Cependant, dans nos expériences actuelles, ceci n'a pas grande importance d'autant plus que nous

(4) Gilman et Schulze, *J. Am. chem. Soc.*, 1925, t. **47**, p. 2002; *Bull. Soc, chim.* 1927, t. **41**, p. 1479. — Gilman et Heck, *Rec. tr. chim.*, 1929. t. **48**, p. 193; *D. ch. G.*, 1929, t. **62**, p. 1376.

Tableau I.

Temps nécessaire pour la décomposition du réactif de Grignard.

Composé RMgX	Solvant	Temps moyen en heures (4)
n-C^4H^9-MgBr	Ether	135
n-C^4H^9-MgBr	Ether-benzène	66
n-C^4H^9-MgBr	Ether-toluène	60
C^6H^5-CH^2-MgCl	Ether	134
C^6H^5-CH^2-MgCl	Ether-benzène	82
C^6H^5MgBr	Ether-bensène	84
C^6H^5MgBr	Ether-toluène	40

voulons déterminer le temps nécessaire pour la décomposition des réactifs de Grignard dans les conditions habituelles où on opère.

Sans aucun doute, le temps nécessaire pour la décomposition du chlorure de benzylmagnésium dans un mélange éther-toluène est inférieur à 82 heures; et le temps nécessaire pour la décomposition du bromure de phénylmagnésium en solution dans l'éther est nettament plus élevé que 84 heures. Ces suppositions sont tirées des résultats donnés lesquels montrent que le temps nécessaire pour la décomposition *diminue* dans les mélanges à point d'ébullition élevé.

Temps nécessaire pour la décomposition de diverses quantités de bromure de phénylmagnésium. D'après le tableau I, on voit que le temps nécessaire pour la décomposition de $0^{mol},1$ de bromure de phénylmagnésium dans un mélange éther-benzène est d'environ 84 heures. Dans les mêmes conditions, dans la fiole de même grandeur et avec un volume total de solution approximativement égal à celui employé dans l'essai avec $0^{mol},1$, il faut 32 h., 5 pour la décomposition d'un essai avec $0^{mol},05$. Un essai avec $0^{mol},025$ est décomposé au bout de 19 h., 5. Ces deux dernières valeurs n'ont pas été vérifiées; ce sont les résultats d'une seule expérience.

Action du chauffage en l'absence d'air sur le bromure de phénylmagnésium. Une solution de $0^{mol}.5$ de bromure de phénylmagnésium dans un mélange éther-benzène a été bouilli à reflux pendant 9 heures dans un appareil fermé par le mercure pour exclure complètement l'atmosphère. A la fin de ce temps, on prélève des parties aliquotes et on titre par la méthode du titrage-acide de Gilman, Wilkinson, Fishel et Meyers (5). Le rendement de 90,7 0/0 en réactif de Grignard est à peu près celui que nous avons obtenu dans nos travaux sur le même sujet (6). Plus significatif que la valeur du titrage est le rendement en acide benzoïque obtenu après addition

(5) GILMAN, WILKINSON, FISHEL et MEYERS, *J. Am. chem. Soc.*, 192[illegible] t. 45, p. 150.

(6) GILMAN, E. ST. JOHN et N. B. ST. JOHN, *Rec. tr. chim.* 1929, t. 48, p. 5[illegible]

d'anhydride carbonique suivant la méthode de Gilman et Parker (7). Le rendement en acide benzoïque obtenu dans cette expérience de 9 heures est de 70,1 0/0. Ceci est d'accord avec le rendement de cet acide lorsqu'on ne fait pas bouillir à reflux.

Résumé.

On a fait une étude de décomposition de divers réactifs de Grignard typiques dans diverses conditions d'ébullition à reflux dans un appareil muni d'un tube pour éviter l'humidité et l'anhydride carbonique. La décomposition est très probablement due à la diffusion de l'oxygène dans le système. Les expériences montrent la nécessité d'exclure complètement l'atmosphère dans les réactions nécessitant une ébullition prolongée à des températures élevées.

(Ames, Iowa, U. S. A.).

N° 137. — L'action de la lumière ultra-violette sur le bromure d'iso-butylmagnésium et le chlorure de tert.-butylmagnésium; par Henry GILMAN et Lloyd L. HECK.

(14.4.1929.)

Introduction.

Le bromure d'*iso*-butyle pur se transforme lentement en bromure de butyle *tert.* (1). La vitesse de cette transformation peut apparemment être augmentée en élevant la température. Eltekoff (2), puis Michael et Leupold (3) ont montré que cette transformation pouvait être effectuée en chauffant à des températures élevées pendant de courtes périodes de temps. Par exemple (3), on a obtenu une quantité maximum (environ 75 0/0) de bromure de butyle *tert.* en chauffant le bromure d'*iso*-butyle pendant 1 heure à 237°. Michael et Leupold (3) ont montré que la réaction suivante :



$$(CH^3)^2CHCH^2Br \rightleftarrows (CH^3)^3CBr \qquad (1)$$

est réversible dans certaines conditions. Ils ont obtenu une quantité maximum (26,3 0/0 de bromure d'*iso*-butyle en chauffant le bromure de butyle *tert.* 2 heures à 237°). Les mêmes auteurs (3) ont aussi trouvé qu'un mélange formé de 27 0/0 de bromure d'*iso*-butyle et de 73 0/0 de bromure de butyle *tert.* ne subissait pour

(7) Gilman et Parker, *J. Am. Chem. Soc.* 1924, t. **46**, p. 2816.

(1) Michael et Zeidler, *Ann.*, 1912, t. **393**, p. 81 et Michael, Sharp et Voigt, *J. Am. chem. Soc.*, 1916, t. **38**, p. 658.

(2) Eltekoff, *D. ch. G.*, 1875, t. **8**, p. 1244.

(3) Michael et Leupold, *Ann.*, 1911, t. **379**, p. 263. Très récemment, les vitesses de transformation du bromure d'isobutyle en bromure de butyle *tert.* et *vice versa* ont été mesurées à diverses températures comprises entre 178°,5 et 240° par Dieuger, *Zeit. phys. Chem.*, 1928 t. **136**, p. 93; *C. A.*, 1929, t. **23**, p. 1337.

ainsi dire aucun changement après un chauffage de 15 heures à 237°.

Plus récemment, Mme Ramart-Lucas et Salmon-Legagneur (4) ont montré que la lumière ultra-violette produisait un réarrangement intra-moléculaire du bromure d'*iso*-butyle en bromure de butyle *tert*. Cette transformation est de 4 0/0 après 4 heures d'irradiation et de 13,5 0/0 après 48 heures d'irradiation.

A la suite de nos recherches (5) sur la stabilité des réactifs de Grignard, un certain nombre d'halogénures organomagnésiens ont été exposés pendant des temps divers aux rayons ultra-violets. Par l'emploi de la méthode du titrage acide (6) pour l'analyse du réactif de Grignard, il n'est pas possible naturellement de savoir s'il y a eu un réarrangement même si on obtient la même valeur pour le titrage avant et après exposition à la lumière. Et nous étions particulièrement désireux de déterminer si un réarrangement avait eu lieu tel qu'il s'en produit avec le chlorure de benzyl-magnésium (7).

Par suite, nous avons fait une étude préliminaire (dont les résultats ont été publiés à cette époque) sur l'action de la lumière ultra-violette sur le bromure d'*iso*-butylmagnésium et le chlorure de *tert*-butylmagnésium. Nous avons choisi ces composés RMgX parce qu'on connaît le réarrangement des composés RX correspondants. Il ne s'ensuit pas évidemment que parce que les composés RX subissent une transformation par la lumière ultra-violette, il en soit de même des composés RMgX correspondants. Actuellement nos recherches actuelles montrent qu'un tel réarrangement (avec les composés RMgX que nous avons cités) n'a pas lieu ou s'il a lieu, il est si faible (8) qu'il n'est pas appréciable dans les conditions de nos expériences.

Partie expérimentale.

Nous nous sommes servis d'une fiole en quartz à trois tubulures spécialement construite pour ces expériences. La fiole portait un réfrigérant, un entonnoir à séparation et un agitateur mécanique avec fermeture au mercure. La source de lumière était une lampe à vapeur de mercure (9).

(4) Mme Ramart-Lucas et Salmon-Legagneur, *C. R.*, 1928, t. **186**, p. 39.

(5) Gilman et Meyers, *J. Ind. Eng. Chem.*, 1923, t. **15**, p. 61; 1922, t. **14**, p. 243. — Voir aussi Gilman et Peterson, *Rec. tr. chim.*, 1929, t. **48**, p. 247.

(6) Gilman, Zœllner et Dickey, *J. Am. chem. Soc.*, 1929, t. **51**, p. 1576. Ce mémoire contient toutes les références permettant de retrouver tous les autres travaux sur le dosage quantitatif des réactifs de Grignard.

(7) Gilman et Harris, *J. Am. chem. Soc.*, 1927, t. **49**, p. 1825 et Gilman et Kirby, *ibid.*, 1929, t. **51**, p. 1571.

(8) Ceci est intéressant par ses relations avec les travaux sur la dissociation des composés RMgX en R- et MgX. — Voyez Gilman et Kirby, *J. Am. chem. Soc.*, t. **51**, p. 15711 929, et Gilman et Fothergill, *ibid.*, 1929, t. **51**.

(9) Cette lampe est une lampe des types étalon de la « Hanovia Chemical Company », de 220 volts, 5 ampères et 60 cycles A. C.

Bromure d'isobutylmagnésium. — Ce réactif de Grignard a été préparé de la manière habituelle (6) à partir de 27gr,4 (0mol,2) de bromure d'isobutyle fraîchement distillé et de 5gr,5 (0at,23) de tournure de magnésiun (10). Une fois le composé RMgBr préparé en solution éthérée, la fiole a été placée à 0m,25 de la lampe. Les expositions à lumière ultra-violette ont été faites pendant des périodes de 6 à 10 heures, jusqu'à ce que le temps total d'exposition soit égal à 63 heures.

A la fin de ce temps, on fait passer du gaz carbonique dans la fiole et on travaille les produits de la réaction suivant la technique générale donnée par Gilman et Zœllner (11) pour les composés de la même famille. Le rendement en acide isovalérique, $(CH^3)^2CHCH^2CO^2H$, distillant à 174-176° est de 47 0/0.

L'indice de réfraction à la température ordinaire est égal à 1,4020 et il est identique à celui d'un spécimen authentique d'acide *iso*-valérique pur déterminé dans les mêmes conditions. Afin de déterminer si notre acide *iso*-valérique contenait un peu d'acide triméthylacétique, $(CH^3)^3$-C-CO^2H, nous avons fait deux mélanges synthétiques de ces acides purs et nous avons mesuré leurs indices de réfraction. Un mélange contenant 10 gr. d'acide *iso*-valérique et 0gr,5 d'acide triméthylacétique a un indice de réfraction de 1,4000. Un mélange à parties égales de ces deux acides a un indice de réfraction de 1,3980.

Chlorure de butylmagnésium tert. — Ce réactif de Grignard a été préparé en solution éthérée d'après les indications de Gilman et Zœllner (11) à partir de 27gr,8 (0mol,3) de chlorure de butyle *tert.* et de 8 gr. (0at,33) de magnésium passé au tamis 30 (12). La fiole et son contenu sont exposés comme dans l'expérience précédente, pendant 63 heures à la lumière ultra-violette.

Après avoir ajouté CO^2 et travaillé les produits de la façon habituelle (11), le rendement en acide triméthylacétique est de 58 0/0 (calculé cette fois d'après la quantité de réactif de Grignard présent après l'irradiation). Cet acide distille à 162-164°, et il n'y a aucune indication d'une fraction acide bouillant à une température plus élevée (l'acide *iso*-valérique bout à 174-176°).

L'acide triméthylacétique obtenu de cette manière fond à 29-30°. L'acide triméthylacétique pur fond à 35-36°. Par conséquent, quoique le point d'ébullition de notre acide montre qu'il est pur, le point de fusion indique la présence d'une ou plusieurs impuretés. Pour cette raison, nous avons fait un mélange synthétique de 10 gr. d'acide triméthylacétique pur et de 0gr,50 d'acide *iso*-valérique pur. Le point de fusion de ce mélange est 17-19°. Par conséquent, il paraît raisonnable de conclure que s'il y a de l'acide *iso*-valérique dans

(10) On a employé un excès de magnésium afin d'avoir une utilisation complète de l'halogénure.

(11) GILMAN et ZŒLLNER, *Rec. tr. chim.*, 1928, t. **47**, p. 1058.

(12) La valeur du titrage acide déterminée par M. E. A. Zœllner avant l'exposition est de 70,3 0/0. Après l'irradiation, le rendement est de 47,89. Il y a un dépôt noir sur le côté de la fiole qui est le plus près de la lumière. Ce dépôt existe après une exposition de 30 heures.

uotre acide triméthylacétique. c'est très probablement dans une proportion inférieure à 5 0/0.

Résumé.

On a montré qu'il n'y a aucun réarrangement appréciable lorsque des solutions de bromure de butylmagnésium *sec*. et de chlorure de butylmagnésium *tert*. sont exposées pendant 63 heures à la lumière ultra-violette.

Ames Iowa U. S. A.

N° 138. — Sur quelques composée des séries citronoellique et rhodinique; par M. J. DŒUVRE.

(5.10.1929.)

Nous avons publié récemment, en collaboration avec M. Grignard (1), un mémoire sur la constitution du citronnellol et du rhodinol. Pour éviter d'alourdir, par des détails, cette polémique scientifique, nous avons réservé, pour la présente note, une description développée de divers composés, préparés et étudiés afin d'apporter de nouvelles preuves expérimentales à notre manière de voir, relative à la constitution de ces deux alcools.

d-Citronnellal de l'essence de citronnelle.

Pour obtenir cet aldéhyde dans un grand état de pureté, nous avons soumis, à la purification par la combinaison bisulfitiqne, un échantillon de citronnellal isolé, à partir de l'essence de citronnelle de Java, par plusieurs fractionnements sous pression réduite. La combinaison bisulfitique a été réalisée, en présence de glace, par une solution de SO^3NaH à 40 0/0, additionnée d'une petite quantité de SO^3Na^2. La matière solide obtenue a été lavée à plusieurs reprises, d'abord à l'eau, puis à l'éther, et soumise chaque fois à un pressage. En présence de glace et d'éther, elle a été décomposée par l'addition progressive, tout en agitant, d'une solution refroidie de soude à 5 0/0. La solution éthérée, lavée jusqu'à réaction neutre et séchée par SO^4Na^2, a été soumise à la rectification. Après deux fractionnements, nous avons isolé une fraction principale, $Eb_{24} = 102\text{-}103°$, correspondant au *d-citronnellal*. Par la méthode de dosage de Holltapel (2), c'est-à-dire par le chlorhydrate d'hydroxylamine en présence de bleu de bromophénol, nous avons trouvé 96 0/0 de citronnellal. Le virage de l'indicateur n'est pas très net et il est probable que l'oximation n'est pas rigoureusement quantitative.

Nous pouvions considérer le produit préparé comme très voisin

(1) Grignard et Dœuvas, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. 45, p. 809. Nous prions le lecteur de se reporter à ce mémoire, pour trouver divers renseignements non reproduits dans la présente publication.

(2) Holltapel, *Les parfums de France*, 1928, t. 6, p. 5.

du citronnellal pur et nous avons déterminé ses constantes physiques (3) :

$Eb_{14} = 102\text{-}103°$; $d_4^{17,5} = 0,8533$; $\alpha_D^{18} = +10°18$ (1 dm.)
$n_\alpha^{17,5} = 1,4457$; $n_D^{17,5} = 1,4483$; $n_\beta^{17,5} = 1,4552$; $n_\gamma^{17,5} = 1,4607$

	Rm. α	Rm. D	Rm. β	Rm. γ	Rm. β-α	Rm. γ-α
Observée.......	48,14	48,38	49,03	49,54	0,89	1,40
Calculée........	47,67	47,92	48,51	49,01	0,854	1,362
E. M............	0,47	0,46	0,52	0,53	0,036	0,038
E. Σ............	0,31	0,30	0,33	0,34	4 0/0	3 0/0

Tension superficielle (4), $\gamma_{17} = 28,6$ dyn./cm.

Parachor observé = 417,5
Parachor calculé = 422,2 } Différence = 1,1 0/0

$$\frac{\text{Parachor}}{\text{Rm. D}} = 8,71$$

La courbe des indices de réfraction (1), tracée dans le système de coordonnées $\left(n, \frac{1}{\lambda^2}\right)$, est sensiblement une droite. En effet nous avons les valeurs suivantes :

$$\frac{\Delta\,(n_D - n_\alpha)}{\Delta\left(\frac{1}{\lambda_D^2} - \frac{1}{\lambda_\alpha^2}\right)} = 0,0047 \qquad \frac{\Delta\,(n_\beta - n_\alpha)}{\Delta\left(\frac{1}{\lambda_\beta^2} - \frac{1}{\lambda_\alpha^2}\right)} = 0,0050$$

L'étude, par ozonisation quantitative, de la constitution de ce citronnellal a été faite dans notre première note, nous n'y reviendrons pas. Nous nous contenterons de signaler les résultats obtenus, dans l'oxydation, au moyen de $MnO^4K + CrO^3$, selon le procédé de Tiemann et Schmidt (5).

Essai. — 1gr,54 de citronnellal et 15 cc. d'eau, refroidis vers 0°, sont additionnés, progressivement et en agitant, de 60 cc. d'une solution aqueuse contenant 2gr,5 MnO^4K et maintenue vers 10°. La quantité théorique de MnO^4K nécessaire pour libérer 2/100 atome d'oxygène serait 2gr,1. Le permanganate est complètement décoloré. On abandonne 30 minutes. On filtre rapidement et on lave plusieurs fois à l'eau. Le filtrat est additionné de 20 cc. d'une solution de CrO^3 (libérant 3/100 atome d'O) ayant reçu 3 cc. de SO^4H^2

(3) Waterman et Elsbach, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. 45, p. 137. — Glichitch et Naves, *Les parfums de France*, 1929, t. 7, p. 116.

(4) Déterminée par la méthode de pesée des gouttes, en employant comme liquide de comparaison, le rhodinol Barbier et Bouveault, $\gamma_{11} = 28,9$ dyn./cm. (voir plus loin).

(5) Tiemann et Schmidt, *D. ch. G.*, 1896, t. 29, p. 903.

concentré. Cette dernière opération est effectuée dans l'appareil distillatoire, employé habituellement pour les dosages d'acétone au cours de l'ozonisation quantitative. On soumet à une légère ébullition pendant 10 minutes pour séparer l'acétone.

Ainsi, nous avons dosé 78 0/0 d'acétone. Et en rapprochant ce pourcentage d'acétone de celui donné (86 0/0) par l'ozonisation du même citronnellal, nous pouvons coustater que ces deux méthodes d'études des constitutions donnent, dans ce cas particulier, des résultats dans le même sens.

Semicarbazone du citronnellal. — Pour obtenir cette semicarbazone, nous avons fait agir, pendant 48 heures, des quantités équimoléculaires d'acétate de soude fondu et de chlorhydrate de semicarbazide, préalablement dissous dans un petit volume d'eau, puis additionnés d'alcool pour obtenir une seule phase en présence du citronnellal. On ajoute ensuite un excès d'eau, on laisse la masse gommeuse se rassembler pendant une journée, on sépare, lave à plusieurs reprises, puis on sèche finalement entre des doubles de papier filtre.

La semicarbazone a été soumise à la cristallisation, successivement, dans différents solvants : deux fois dans l'éther de pétrole 40-70°, additionné d'une trace d'alcool ; dans l'éther anhydre — 50 0/0 d'éther de pétrole, dans un mélange à parties égales de $CHCl^3$ et éther de pétrole, dans un mélange contenant 50 0/0 de benzène et 50 0/0 d'éther de pétrole. Le point de fusion s'est élevé progressivement et est demeuré constant à partir de la 4ᵉ cristallisation. Il marquait alors 83°,5 corr.

L'ozonisation quantitative (6) de cette semicarbazone, en milieu hydro-acétique, a donné 88 0/0 d'acétone, correspondant à la forme β. Le dosage de la forme α n'est pas possible, parce que le groupement CO des semicarbazones conduit, sous l'action de l'acétate de mercure, à un dégagement important de CO^2.

d-Citronnellal à partir du d-citronnellol.

Le citronnellal a été obtenu de la manière suivante : le *d*-citronnellol, provenant de la réduction du *d*-citronnellal de l'essence de citronnelle de Java (échantillon différent de celui décrit précédemment), a été transformé en hydroxycitronnellol ; celui-ci déshydraté par PO^4H^3 à 10 0/0, a donné un nouveau *d*-citronnellol, lequel déshydrogéné catalytiquement sur le cuivre réduit et sous une faible pression, a permis d'obtenir le *d-citronnellal* (7). Le produit

(6) La première distillation de l'acétone a été poursuivie pendant deux heures, tandis que dans la description générale de la méthode d'ozonisation (Dœuvre, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. 45, p. 140) nous avons indiqué une durée d'une heure environ. Nous pensons que ce mode opératoire est préférable pour achever, de façon plus sûre, l'hydrolyse des ozonides. Une deuxième distillation, sur MnO^4K + acide acétique, a été effectuée dans tous les dosages d'acétone signalés dans la présente note.

(7) Nous devons nos meilleurs remerciements à M. Dégeorges, ingénieur-chimiste de la Société Progil de Lyon, qui a effectué ces opérations et nous a obligeamment offert les produits préparés par ses soins.

préparé a indiqué 95 0/0 d'aldéhyde par la méthode d'Holltapel et possédait les constantes physiques ci-après :

$$Eb_{12} = 90\text{-}91°_{corr.}; \quad d_4^{16} = 0,855; \quad \alpha_D^{15} = +10°22' \text{ (1 dm.)}$$
$$n_\alpha^{16} = 1,4468; \quad n_D^{16}\ 1,4494; \quad n_\beta^{16} = 1,4566$$

	Rm. α	Rm. D	Rm. β	Rm. β-α
Observée......	48,15	48,39	49,06	0,91
Calculée.......	47,67	47,92	48,51	0,854
E. M..........	0,48	0,47	0,55	0,056
E. Σ...........	0,31	0,31	0,36	6 0/0

L'ozonisation quantitative a donné :

Aldéhyde formique......	10 0/0	forme α.	26 0/0
Acide formique..........	16 0/0		
Acétone.................	70 0/0	forme β.	70 0/0

Nous avons pu préparer à partir de cet aldéhyde deux semicarbazones irréductibles, fusibles à 77°,5 et 81°,5, dont le mélange en parties égales fond à 78-78°.5.

Un mélange, comprenant autant de semicarbazone, F. 83°,5 du *d*-citronnellal naturel, que de semicarbazone F. 81°,5 (ci-dessus mentionnée), possédait un P. F. de 82-83°.

d-Rhodinol Barbier et Bouveault.

Le *d*-citronnellol, obtenu, comme il a été dit précédemment, à partir de l'hydroxycitronnellol, a été soumis à l'action de C^6H^5COCl pour être transformé en *d*-rhodinol de Barbier et Bouveault.

Le *d*-citronnellol, $Eb_9 = 109°$, additionné d'un poids égal de C^6H^5COCl, a été chauffé, pendant 6 heures, entre 140-160°. Le benzoate formé est saponifié directement, sans distillation préalable (8), par la potasse alcoolique.

Après deux rectifications, nous avons isolé, à 109° sous 9 mm., le *d-rhodinol* de Barbier et Bouveault, ainsi dénommé par suite de son analogie de préparation et de constitution avec le *l*-rhodinol obtenu par ces chimistes.

Constantes physiques :

$$d_4^{15,6} = 0,8575; \quad \alpha_D^{14} = +3°14' \text{ (1 dm.)}$$
$$n_\alpha^{15,6} = 1,4538; \quad n_D^{15,6} = 1,4566; \quad n_\beta^{15,6} = 1,4631$$

(8) Ce mode opératoire était possible, puisque le citronnellol traité ne contenait pas de géraniol.

	Rm. α	Rm. D	Rm. β	Rm. β−α
Observée......	49,31	49,56	50,18	0,87
Calculée.......	49,19	49,44	50,04	0,85
E. M..........	0,12	0,12	0,14	0,02
E. Σ...........	0,08	0,08	0,09	2 0/0

L'ozonisation quantitative a donné :

Aldéhyde formique	12 0/0	forme α.	36 0/0
Acide formique..........	24 0/0		
Acétone..................	64 0/0	forme β.	64 0/0

Ces résultats sont comparables à ceux obtenus précédemment (9), dans l'action de C^6H^5COCl sur le *d*-citronnellol naturel.

d-Rhodinal Barbier et Bouveault.

Le *d*-rhodinol, décrit ci-dessus, a été soumis à la déshydrogénation catalytique, sur le cuivre réduit, à 210-215° sous 10 mm., et nous a permis d'obtenir le *d-rhodinal*.

Constantes physiques :

$Eb_8 = 82\text{-}83°$; $d_4^{16,2} = 0,856$; $\alpha_D^{17} = +10°14'$ (1 dm.)

$n_\alpha^{16,2} = 1,4155$; $n_D^{16,2}$ 1,4181; $n_\beta^{16,2} = 1,4550$

	Rm. α	Rm. D	Rm. β	Rm. β−α
Observée......	47,97	48,21	48,85	0,88
Calculée.......	47,67	47,92	48,51	0,854
E. M..........	0,30	0,29	0,34	0,026
E. Σ...........	0,19	0,19	0,23	3 0/0

L'ozonisation quantitative, dans la pyridine, a donné :

Aldéhyde formique	20 0/0	forme α.	34 0/0
Acide formique..........	14 0/0		
Acétone..................	62 0/0	forme β.	62 0/0

Cet aldéhyde a permis d'obtenir deux semicarbazones irréductibles, fusibles à 78-78°,5 et 76-76°,5.

Un mélange, à parties égales, de la semicarbazone du *d*-citronnellal naturel, F. 83°,5, et de la semicarbazone F. 78-78°,5, fondait à 78°,5-79°.

(9) Dœuvre, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. 45, p. 363.

l-Rhodinol Barbier et Bouveault.

L'obtention de cet alcool a été réalisée, en suivant exactement la technique de ces chimistes (10), c'est-à-dire en faisant agir C^6H^5COCl sur un échantillon (11) de « rhodinol commercial » provenant de l'essence de géranium.

Le *l-rhodinol* préparé possédait les constantes suivantes :

$Eb_{10} = 110°$; $d_4^{19} = 0,857$; $\alpha_D^{17} = -1°18'$ (1 dm.)

$n_\alpha^{19} = 1,4538$; $n_D^{19} = 1,4562$; $n_\beta^{19} = 1,4632$

	Rm. α	Rm. D	Rm. β	Rm. β-α
Observée......	49,33	49,55	50,21	0,88
Calculée.......	49,19	49,44	50,04	0,85
E. M...........	0,14	0,11	0,17	0,03
E. Σ...........	0,09	0,07	0,11	3,5 0/0

Tension superficielle (12), $\gamma_{17} = 28,9$ dyn./cm.

Parachor observé = 421,6 } Différence = 1,1 0 0
Parachor calculé (13) = 429,5 }

$$\frac{\text{Parachor}}{\text{Rm. D}} = 8,51$$

Viscosité (14) $\eta_{17,3} = 0,1116$ c. g. s.

Nous avons réalisé l'ozonisation quantitative du *l*-rhodinol de deux manières différentes : 1° avec de l'ozone non lavé, c'est-à-dire, pouvant donner lieu, en plus des ozonides, aux oxozonides ; 2° avec de l'ozone lavé, suivant Harries, par barbotage successif dans une solution aqueuse de NaOH à 5 0/0 et SO^4H^2 concentré, et ne formant plus d'oxozonides.

Nous avons dosé :

	Ozone non lavé 0/0		Ozone lavé 0/0	
Aldéhyde formique.	14	forme α. 42 0/0	13	forme α. 42 0/0
Acide formique....	28		29	
Acétone	53	forme β. 53	57	forme β. 57

(10) Barbier et Bouveault, *C. R.*, 1896, t. **122**, p. 530.

(11) Ce produit nous a été obligeamment offert par la maison L. Givaudan et Cie de Paris, à laquelle nous sommes heureux d'adresser nos meilleurs remerciements.

(12) Mesurée par la méthode d'arrachement, en employant le benzène comme liquide de comparaison, par Lemonde [*Journ. de Phys.*, 1929, p. 55 (S)], à qui nous devons nos meilleurs remerciements.

(13) Parachor de OH = 30,4, Bhatnagar et Singh, *Journ. chim. Phys.*, 1928, t. **25**, p. 21.

(14) Déterminée par le viscosimètre Baume.

L'examen de ces résultats montre qu'il n'y a pas de différence sensible entre les deux modes d'ozonisation.

En outre, nous avons effectué l'essai suivant : une partie aliquote de la solution aqueuse d'ozonisation (ozone non lavé) a été soumise, à l'action de Mg + HCl à 50 0/0, pendant 3 heures, pour réduire l'acide formique en aldéhyde correspondant, d'après la méthode de Fenton (15). Le dosage colorimétrique de l'aldéhyde formique total a indiqué alors 23 0/0, au lieu de 14 0/0 dans l'essai primitif. Il est probable que la réduction de l'acide formique n'a pas été réalisée quantitativement, dans les conditions où nous nous sommes placés.

Nous pensons que l'application, à notre méthode d'ozonisation quantitative, de ce dosage de HCOOH, par réduction, pourrait apporter, dans un certain nombre de cas, en ce qui concerne le dosage de la forme α, une sécurité plus grande que celle réalisée par l'emploi de HgO.

En effet, avec ce dernier mode opératoire, il peut arriver que le CO^2 dosé provienne partiellement d'une oxydation effectuée, sous l'influence de l'ozone ou de H^2O^2, sur d'autres corps que l'acide formique. Par contre, le dosage par réduction n'engloberait pas le CO^2 provenant de l'oxydation de l'acide formique ayant lieu pendant ou après l'ozonisation.

Nous nous proposons d'examiner plus longuement cette question.

l-Rhodinal Barbier et Bouveault.

Nous avons soumis le *l*-rhodinol, décrit précédemment, à l'oxydation, suivant la méthode de Moureu et Mignonac, au moyen de l'argent réduit. Sous une pression de 30 mm., avec un déficit d'oxygène de 20 0/0 et à 320°, nous avons obtenu une petite quantité d'aldéhyde accompagné surtout de produits de polymérisation. A température plus basse, vers 240°, et avec un excès de 40 0/0 d'oxygène, le rendement en aldéhyde s'est amélioré, mais il y a eu formation de corps acides agissant sur l'aldéhyde pour en modifier la structure.

Nous n'avons pas poursuivi nos essais avec cette méthode, et nous avons adopté celle de Bouveault, c'est-à-dire la déshydrogénation catalytique au moyen du cuivre réduit, laquelle avait donné précédemment de bons résultats.

L'opération, réalisée sous pression réduite, permet d'éviter la fixation d'hydrogène sur la double liaison, et, en l'absence presque totale d'oxygène, l'aldéhyde formé ne subit pas d'oxydation. Une solution aqueuse de nitrate ou de sulfate de cuivre est additionnée, au voisinage de l'ébullition, d'un léger excès de soude, pour précipiter l'hydroxyde cuivrique brun. Celui-ci, lavé jusqu'à l'obtention d'un milieu presque neutre, est monté sur une toile de cuivre, puis soumis à la réduction, vers 300°, dans un courant d'hydrogène purifié.

En raison de la petite quantité (50 gr.) d'alcool mis en œuvre,

(15) FENTON, *Chem. Soc.*, 1907, t. 91, p. 690.

nous avons utilisé un appareil de déshydrogénation consistant simplement en un tube de pyrex légèrement incliné. L'opération a été effectuée, sous 10 mm., à 220°. A côté d'une certaine proportion de rhodinol récupéré, nous avons isolé, sous 12 mm. à 89-90°, le ***l*-rhodinal**, constitué par un liquide incolore, d'odeur voisine de celle du *d*-citronnellal quoique plus faible et plus agréable :

Constantes physiques :

$d_4^{17} = 0,856$; $\alpha_D^{17} = -4°48'$ (1 dm.)

$n_\alpha^{17} = 1,4455$; $n_D^{17} = 1,4481$; $n_\beta^{17} = 1,4548$

	Rm. α	Rm. D	Rm. β	Rm. β-α
Observée......	47,97	48,22	48,84	0,87
Calculée.......	47,67	47,92	48,51	0,85
E. M..........	0,30	0,30	0,33	0,02
E. Σ...........	0,19	0,19	0,21	2 0/0

Viscosité $\eta_{17} = 0,0184$ c. g. s.

L'ozonisation quantitative, dans la pyridine, a donné :

Aldéhyde formique	17 0/0	forme α.	38 0/0
Acide formique..........	21 0/0		
Acétone	62 0/0	forme β.	62 0/0

Le produit obtenu mérite le nom de rhodinal par suite de son mode de préparation et de son analogie de constitution avec le *l*-rhodinol, marquée par la présence d'une forte proportion d'isomère α.

L'obtention de deux semicarbazones ayant été décrite dans la première publication (1), nous nous contenterons de signaler que la séparation a été réalisée, par une série de cristallisations fractionnées, au moyen d'un mélange comprenant 1 partie de C^6H^6 et 3 parties d'éther de pétrole 50-70°.

Le *l*-rhodinal obtenu possède un pouvoir rotatoire moindre que celui du *d*-rhodinal signalé précédemment, et est fortement racémisé. A ce sujet, il y a lieu de remarquer que le *l*-rhodinol générateur possédait, lui-même, une activité optique faible.

A la fin de notre première note, publiée avec M. Grignard, nous avons examiné les objections faites, par Savard, sur notre manière de voir relative à la constitution du citronnellol et du rhodinol. Depuis cette époque, ce chimiste a fait paraître (16), sur les courbes d'absorption ultra-violette des alcools semi-terpéniques, une note détaillée qui va nous permettre de préciser notre point de vue dans ce débat.

(16) SAVARD, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t, 45, p. 398.

Pour raisonner nous supposerons que le domaine de validité de la règle de V. Henri a été étudié et qu'il englobe les cas des alcools examinés.

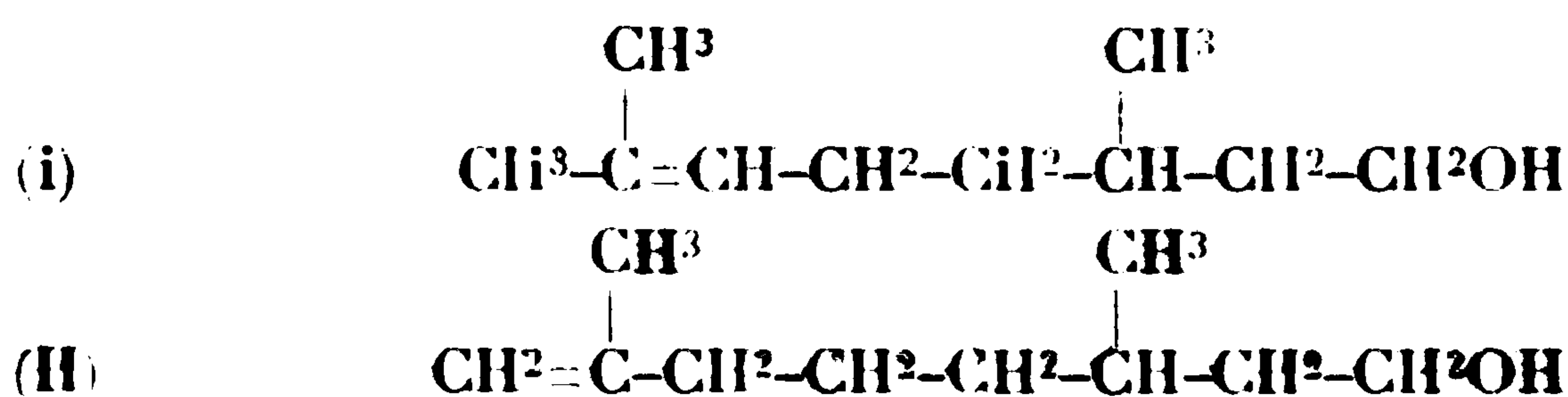
Pour le groupe linalol-géraniol, Savard a utilisé la règle générale de V. Henri, en considérant la distance des groupements fonctionnels envisagée dans l'espace. Par conséquent, pour suivre Savard dans ses déductions, c'est cette interprétation de distance dans l'espace, qui doit être appliquée aux différents corps étudiés. En effet, il n'est pas possible de choisir, à volonté, soit la distance dans l'espace, soit la distance dans la chaîne, sinon il y aurait contradiction dans un grand nombre de cas.

Quels sont les faits expérimentaux ? Pour le rhodinol la courbe est plus repoussée vers le rouge que dans le cas du citronnellol. Quelle est l'interprétation ? Dans le rhodinol les groupements fonctionnels sont plus rapprochés comparativement au citronnellol, plus rapprochés dans l'espace d'après Savard.

La déduction se limite à cette indication; elle n'envisage pas la distance des groupements fonctionnels dans la chaîne et par suite ne permet pas, pour ces alcools, de faire un choix parmi les formules anciennes ou nouvelles.

Les formules de constitution des composés organiques sont des représentations graphiques qui doivent rappeler le plus grand nombre possible de faits expérimentaux.

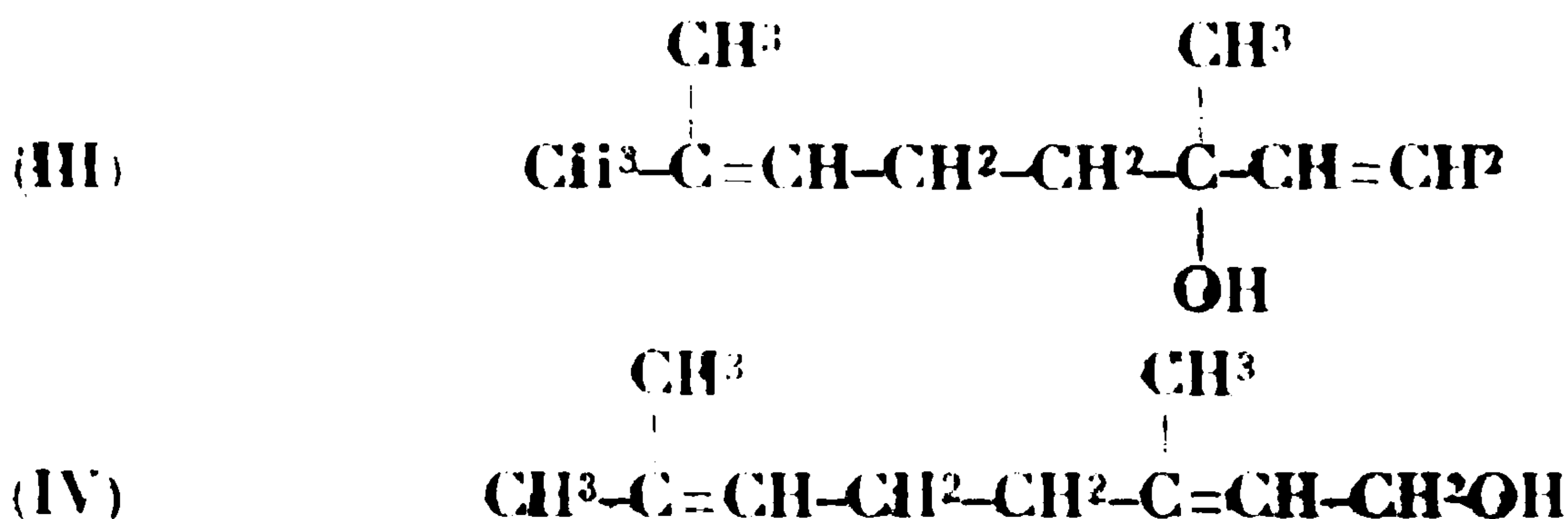
Lorsque nous représentons le citronnellol (I) et le rhodinol (II) par les formules suivantes (17) :



nous ne préjugeons rien sur la distance — dans l'espace — des groupements fonctionnels, nous voulons simplement traduire ces observations : l'ozone donne avec le premier corps de l'acétone, et avec le second de l'aldéhyde et de l'acide formiques.

Ainsi. les déductions de Savard et les nôtres se rapportent à des objets différents et ne présentent, entre elles, aucune contradiction.

Savard attribue au linalol et au géraniol respectivement les formules III et IV :



(17) Pour la facilité de l'exposition, nous supposerons que le rhodinol comprend uniquement la forme α.

et admet néanmoins, entre OH et la double liaison du groupement isopropylidène, un rapprochement — dans l'espace — plus grand pour la formule IV que pour la formule III. Pourquoi n'accepte-t-il pas qu'entre les groupements fonctionnels de la formule II (rhodinol) il puisse exister un plus grand rapprochement — dans l'espace — comparativement à la formule I (citronnellol)?

En résumé, il n'existe pas de contradiction entre les mesures de Savard et nos résultats, et la présomption de ce chimiste en faveur des anciennes formules du citronnellol et du rhodinol ne saurait être retenue.

(Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences de Lyon.)

N° 139. — Sur la déshydratation des cétones α-hydroxylées par MM. R. LOCQUIN et R. HEILMANN.

(16.9.1929.)

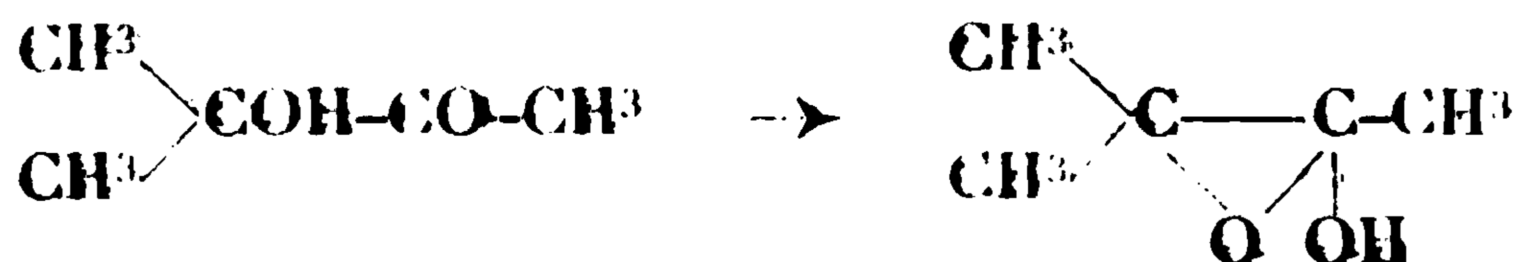
Il était à présumer que les cétones α-hydroxylées :



dont l'un de nous en collaboration avec M. Sung (1) a antérieurement décrit le mode de préparation, devaient pouvoir, par déshydratation, conduire à des alcoyl-1-alcoylidène-1-acétones du type : $\begin{matrix}R\text{-}CH^2\\R\text{-}CH\end{matrix}\!\!>\!\!C\text{-}CO\text{-}CH^3$ dont à notre connaissance aucun terme n'a jusqu'à présent été décrit. Il nous a donc paru intéressant de tenter la déshydratation en question.

Mais dans les α-hydroxycétones, les deux fonctions, en raison de leur voisinage, s'influencent mutuellement. Nous avons déjà attiré l'attention sur ce fait que si l'éthérification de la fonction alcool est difficile, sa déshydratation l'est encore plus. Aussi, est-ce à un échec complet que conduit, sur les corps de ce genre, l'action des déshydratants classiques tels que SO^4H^2 à 20 0/0 et à l'ébullition, l'acide formique anhydre, $ZnCl^2$ en solution acétique bouillante, etc.

Scheibler et Fischer (2) ont éprouvé de semblables difficultés à propos de la méthyl-3-butanol-3-one-2 qui, selon ces auteurs, fonctionnerait au contact des agents acides, sous une forme tautomère :

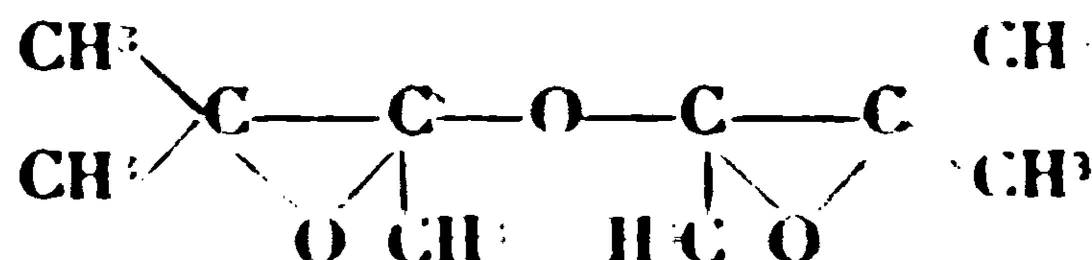


En traitant cette cétone par P^2O^5 au sein du pétrole (réactif qui,

(1) R. Locquin et W. Sung, *C. R.*, 1923, t. **176**, p. 516 et *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. **35**, p. 605.

(2) Scheibler et Fischer, *D. ch. G.*, 1922, t. **55**, p. 2903.

dans des cas analogues, donna à Blaise et à ses élèves (3) d'excellents résultats) Scheibler et Fischer obtinrent, non pas la méthyl-isopropényl-cétone $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^2}\!\!>C\text{-}CO\text{-}CH^3$ qu'ils attendaient, mais une sorte d'oxyde auquel ils attribuèrent la constitution :



et qui résulterait de l'arrachement d'une molécule d'eau entre deux molécules de la forme tautomère ci-dessus envisagée.

Nous avons constaté que les cétones α-hydroxylées homologues supérieures de la méthyl-3-butanol-3-one-2 conduisent à des résultats bien plus normaux quand on les déshydrate soit par P^2O^5 en milieu benzénique ou toluénique, soit par ébullition en présence d'une trace d'iode (4), soit encore par catalyse sur de l'alumine chauffée à 300°.

Nous avons obtenu une transformation encore plus satisfaisante en mettant à contribution un procédé préconisé par Meerwein (5) pour la préparation des pinacolines par déshydratation des pinacones, procédé qui revient à employer comme agent déshydratant de l'acide sulfurique refroidi au-dessous de 0°. Nous avons même pu améliorer de presque 20 0/0 les rendements que fournit cette technique en restant *constamment en présence de SO^4H^2 réel*, ce qui rend la déshydratation plus profonde.

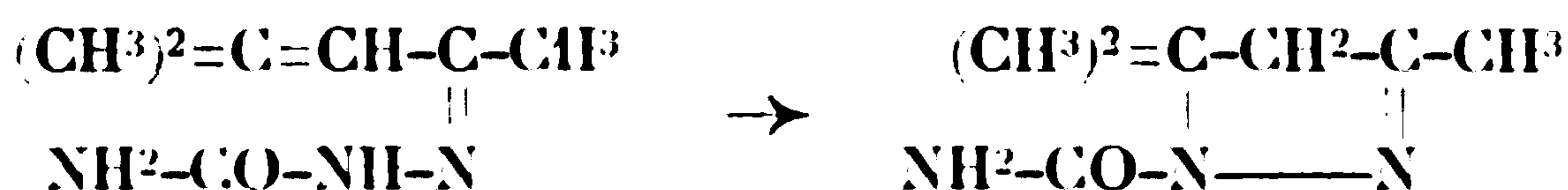
Le mode opératoire auquel nous nous sommes arrêtés consiste à faire tomber l'hydroxycétone dans cinq fois son poids d'acide sulfurique pur additionné de la quantité d'oléum nécessaire pour réaliser théoriquement la déshydratation. On doit veiller à ce que le liquide, agité mécaniquement et refroidi préalablement par un mélange de glace et de sel, ne subisse aucun échauffement sensible. Lorsque l'hydroxycétone est ajoutée en totalité, on maintient l'agitation pendant quelques instants en laissant la température s'élever un peu au-dessus de 0°. On verse alors le tout avec précaution sur de la glace pilée et on entraîne par la vapeur d'eau les produits cétoniques qui ont pris naissance et dont la proportion varie de 65 à 80 0/0 de la théorie suivant les cas.

Ces produits cétoniques sont ensuite décantés, séchés sur du sulfate de sodium anhydre et distillés à la colonne. Ils émettent une odeur très caractéristique et possèdent toutes les propriétés classiques des composés non saturés. Ils bouillent à une dizaine de degrés seulement au-dessous des hydroxycétones initiales ce qui nécessite des rectifications soignées et répétées pour éliminer complètement ces dernières. D'ailleurs — on en comprendra la raison plus loin — on n'observe jamais une distillation à point rigoureusement fixe et le mieux que l'on puisse faire c'est de

(3) Cf. entre autres : Blaise et Herrmann, *Ann. ch.*, 1910, t. **20**, p. 173-189.
(4) Hibbert, *Am. chem. Soc.*, 1915, t. **37**, p. 1755.
(5) Meerwein, *Ann. chem.*, 1913, t. **396**, p. 202.

recueillir la fraction principale passant dans un intervalle de 6 à 8°.

Cette fraction se combine entièrement à la semicarbazide et, du produit de cette combinaison, on arrive après de longues et patientes recristallisations à isoler deux corps SA et SB à points de fusion nettement distincts. Ces deux dérivés possèdent l'un et l'autre la composition centésimale de la semicarbazone d'une cétone non saturée qui résulterait de l'enlèvement d'une molécule d'eau sur une molécule de l'hydroxycétone en jeu. Ils ne peuvent donc ni l'un ni l'autre être constitués par une semicarbazido-semicarbazone qui comporterait la fixation d'une seconde molécule de semicarbazide sur la liaison éthylénique. D'autre part, ils sont aisément hydrolysés par les acides étendus à l'ébullition qui en libèrent les cétones correspondantes A et B. Cette hydrolyse facile exclut l'hypothése d'un composé pyrazolinique possédant la même composition centésimale que la semicarbazone normale et dont la production serait due à une transformation de cette semicarbazone par suite d'une cyclisation analogue à celle qui conduit à la base de Scholtz à partir de la semicarbazone de l'oxyde de mésityle (6) :



Les corps SA et SB sont donc des semicarbazones proprement dites, isomères l'une de l'autre.

Les exemples ci-dessous vont préciser ce que nous venons de dire

1° *Produits obtenus dans la déshydratation de l'éthyl-3-pentanol-3-one-4* $(C^2H^5)^2=COH-CO-CH^3 = C^7H^{14}O^2$

La déshydratation, au moyen de SO^4H^2 réel, de cette hydroxycétone (dont la préparation a été donnée par R. Locquin et W. Sung: *loc. cit.*) fournit avec un rendement de 65 0/0 une huile mobile distillant de 150 à 155° à la pression ordinaire. Ce produit brut de déshydratation possède la composition centésimale $C^7H^{14}O^2 - H^2O = C^7H^{12}O$.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 74,6; H 0/0, 11. — Calculé pour $C^7H^{12}O$: C 0/0, 75; H 0/0, 10,7.

Au contact de la semicarbazide (7), cette huile fournit une *semi-*

(6) Cf. Mémoire précédemment publié au *Bulletin* et intitulé : *Sur la constitution de la base de Scholtz* (R. Locquin et R. Heilmann).

(7) Nous préparons en général les semicarbazones de la façon suivante : la semicarbazide libre étant dissoute dans la quantité d'eau strictement nécessaire, on acidifie par une ou deux gouttes d'acide acétique, introduit la cétone et rend la liqueur homogène par addition d'alcool. On tiédit alors faiblement la masse et abandonne au repos pendant quelques heures. Si la semicarbazone ne se dépose pas spontanément en totalité, on provoque sa précipitation par addition d'un peu d'eau et l'on essore.

carbazone brute qui, après une seule recristallisation dans l'alcool absolu bouillant, fond sans netteté vers 165°.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 56,5; H 0/0, 9,2. — Calculé pour $C^8H^{15}ON^3$: C 0/0, 56,8; H 0/0, 8,9.

Par de nombreuses cristallisations fractionnées dans l'alcool, ce dépôt brut se dédouble en une *première semicarbazone* SA_1 cristallisée en *petites aiguilles fondant à 201°*.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 56,7; H 0/0, 9,2; N 0/0, 24,6. — Calculé pour $C^8H^{15}ON^3$: C 0/0, 56,8; H 0/0, 8,9; N 0/0, 24,8.

Des eaux-mères, on retire par concentration une *seconde semicarbazone* SB_1 isomère de la précédente et se déposant en *paillettes brillantes fondant à 161°*.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 56,55; H 0/0, 8,9; N 0/0, 25,2. — Calculé pour $C^8H^{15}ON^3$: C 0/0, 56,8; H 0/0, 8,9; N 0/0, 24,8.

Chacune de ces semicarbazones isomères est facilement hydrolysable :

Par ébullition avec une solution concentrée d'acide oxalique, on régénère de la semicarbazone SA_1 fondant à 201° une cétone A_1 en $C^7H^{12}O$ bouillant à 150° sous 747 mm.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 75; H 0/0, 10,8. — Calculé pour $C^7H^{12}O$: C 0/0, 75; H 0/0, 10,7. $N_D^{12} = 1,4593$; $D_4^{12} = 0,8718$. — *Réfraction moléculaire* observée : 35,13. — Calculée : 34,07.

L'exaltation que présente la réfraction moléculaire constitue déjà un indice de la position conjuguée de la double liaison par rapport au groupement carbonyle dans la formule de la cétone A_1.

Cette cétone, traitée à nouveau par la semicarbazide, redonne exclusivement une semicarbazone fondant à 201° identique à la semicarbazone SA_1 dont on l'avait extraite.

Par hydrolyse dans les mêmes conditions de la semicarbazone SB_1 fondant à 161°, on libère une cétone B_1 isomère de la précédente mais bouillant à 153-154° sous 747 mm. (8).

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 74,7; H 0/0, 11,1. — Calculé pour $C^7H^{12}O$: C 0/0, 75; H 0/0, 10,7. $N_D^{11} = 1,4554$; $D_4^{11} = 0,8789$. — *Réfraction moléculaire* observée : 34,57. — Calculée : 34,07.

L'exaltation moléculaire trouvée ici est plus faible que dans le cas précédent mais n'en constitue pas moins une indication sur la constitution de la cétone B_1.

Cette cétone recombinée à la semicarbazide redonne exclusivement une semicarbazone fondant à 161° identique à la semicarbazone SB_1 dont on avait extrait la cétone B_1 ;

(8) Afin de pouvoir comparer exactement les points d'ébullition, nous avons distillé le même jour, à la même heure, avec le même thermomètre et dans le même appareil les deux cétones A_1 et B_1 en question.

2° *Produits obtenus dans la déshydratation de la propyl-4-hexanol-4-one-5* : $(C^3H^7)^2=COH-CO-CH^3 = C^9H^{18}O^2$.

Cette cétone α-hydroxylée (9), déshydratée par SO^4H^2 réel, fournit avec un rendement de 80-85 0/0 une huile mobile distillant de 68° à 74° sous 10 mm. et constituant le *produit brut de la déshydratation* représentée par l'équation globale : $C^9H^{18}O^2-H^2O = C^9H^{16}O$.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 76,5; H 0/0, 11,8. — Calculé pour $C^9H^{16}O$: C 0/0, 77,1; H 0/0, 11,4.

L'action de la semicarbazide sur ce produit brut provoque spontanément un premier dépôt de cristaux microscopiques fondant vers 140°, point qui, après plusieurs recristallisations dans un mélange de pétrole (10) et d'alcool absolu, peut être relevé à *142°* mais sans entraîner la séparation d'aucun autre corps. Par conséquent, ce premier dépôt constitue déjà une *première semicarbazone* SA_2.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 60,9; H 0/0, 9,8; N 0/0, 21,8. — Calculé pour $C^{10}H^{19}ON^3$: C 0/0, 60,9; H 0/0, 9,6; N 0/0, 21,3.

L'addition d'eau dans les eaux-mères hydroalcooliques de ce premier dépôt ne donne lieu à aucun précipité solide mais à la séparation d'une huile visqueuse qu'on extrait à l'éther. On chasse alors ce dissolvant et on soumet le résidu à l'action de la vapeur d'eau pour le débarrasser des huiles volatiles, on extrait de nouveau à l'éther, évapore ce dernier et reprend par le pétrole le résidu gommeux ainsi obtenu.

Par refroidissement, se dépose un corps qui, recristallisé dans le mélange pétrole-alcool, se présente sous l'aspect d'aiguilles brillantes commençant à fondre à 110° puis se resolidifiant et ne fondant plus alors qu'à 120-121°, point qu'il est d'ailleurs possible d'obtenir directement en répétant les cristallisations ou en maintenant le corps pendant quelque temps dans une étuve chauffée à une température de 80 à 100°.

Ce corps constitue une *seconde semicarbazone* SB_2 isomère de celle que nous avons décrite quelques lignes plus haut.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 61,3; H 0/0, 9,7; N 0/0, 20,9. — Calculé pour $C^{10}H^{19}ON^3$: C 0/0, 60,9; H 0/0, 9,6; N 0/0, 21,3.

De même que dans le cas précédemment envisagé chacune des semicarbazones isomères SA_2 et SB_2 est facilement hydrolysable sous l'action d'une solution aqueuse concentrée et bouillante d'acide oxalique.

De la semicarbazone SA_2 fondant à 142°, on régénère ainsi une cétone A_2 bouillant à 71° sous 11 mm.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 76,7; H 0/0, 11,5. — Calculé pour $C^9H^{16}O$: C 0/0, 77,1; H 0/0, 11,4. $N_D^{11,5} = 1,4563$; $D_4^{11,5} = 0,8620$. — *Réfraction moléculaire* observée : 44,18. — Calculée : 43,30.

(9) Pour la préparation de cette hydroxycétone cf. R. Locquin et W. Sung (*loc. cit.*).

(10) Il s'agit de pétrole léger passant à la distillation de 60 à 80° : c'est la fraction qui convient le mieux pour des cristallisations de ce genre.

(exaltation due vraisemblablement à la position conjuguée de la double liaison et du groupement fonctionnel).

Cette cétone A_2, retraitée par la semicarbazide redonne exclusivement une semicarbazone fondant à 142° identique à celle dont on l'avait extraite.

De la semicarbazone SB_2 fondant d'abord à 110° puis à 120–121°, on régénère une cétone B_2 isomère de la précédente mais bouillant à 71° sous 11 mm. (11).

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 76,7; H 0/0, 11,4. — Calculé pour $C^9H^{16}O$: C 0/0, 77,1; H 0/0, 11,4. N_D^{11} = 1,4578; D_4^{11} = 0,8668. — *Réfraction moléculaire* observée : 44,02. — Calculée : 43,30.

(même observation que précédemment pour la légère exaltation moléculaire ainsi décelée).

Retraitée par la semicarbazide, cette deuxième cétone redonne exclusivement uue semicarbazone fondant à 110° pais à 120-121° absolument identique à celle dont provenait précisément la cétone B_2.

Conclusion.

Pout tout ce qui précède, on voit qu'il existe un parallélisme complet entre la façon dont se comportent vis-à-vis de la semicarbazide les produits résultant respectivement de la déshydratation de l'éthyl-3-peutauol-3-one-4 d'une part et de la propyl-4-hexanol-4-one-5 d'autre part.

Dans l'un et l'autre cas, on obtient ainsi *deur semicarbazones isomères* dont par hydrolyse on met en liberté les deux *cétones* correspondantes qui sont elles-mêmes des isomères. Il nous reste maintenant à établir la constitution de chacune de ces cétones isomères en tenant compte du fait que chacune d'elles redonne exclusivement une *seule* semicarbazone identique en tous points à celle dont on l'avait extraite.

N° 140. — Sur l'identification de cétones éthyléniques stéréochimiquement isomères; par MM. LOCQUIN et R. HEILMANN (1).

(16.9.1929.)

Dans les cétones α–β non saturées, la théorie prévoit l'existence de deux stéréosimères :



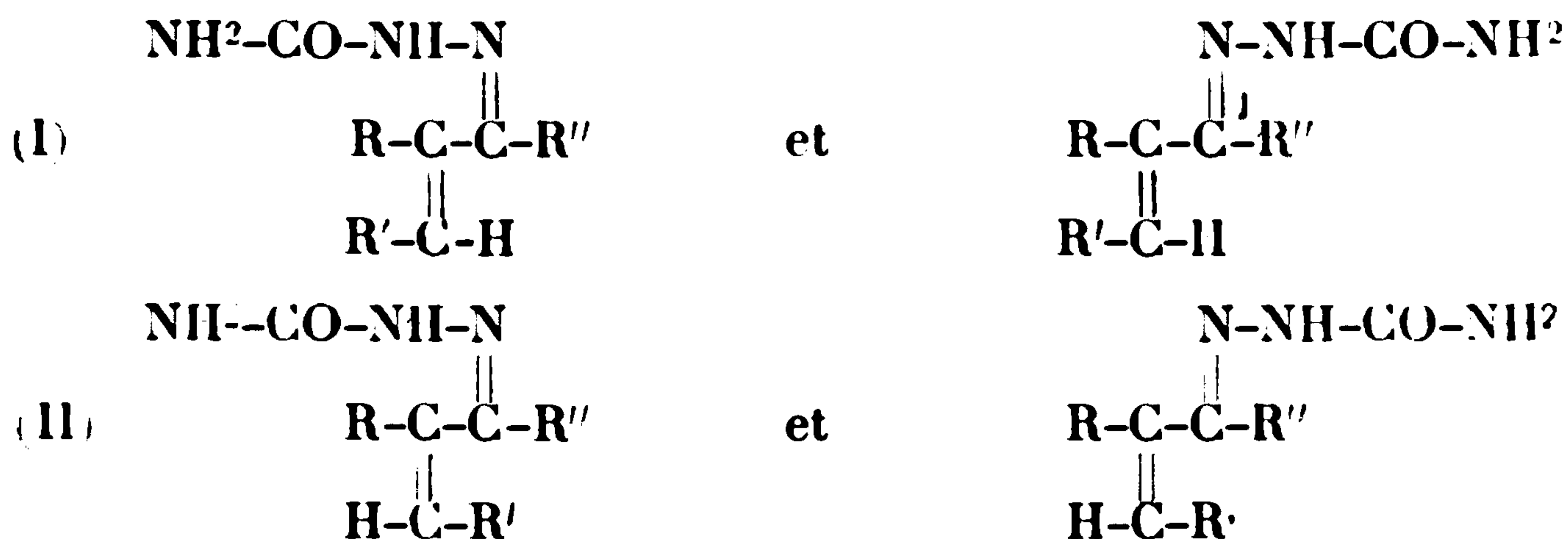
On conçoit qu'à ces deux stéréoisomères pourraient correspondre quatre semicarbazones, deux d'entre elles étant dues à l'isomérie préexistante des cétones et les deux autres étant attribuables à une

(11) De même que dans le cas précédent (cétones A_1 et B_1) ces deux cétones A_2 et B_2 ont été distillées le même jour, à la même heure, avec le même thermomètre et dans le même appareil.

(1) Cf. R. LOCQUIN et R. HEILMANN, *C. R. Acad. Sc.*, 1928, t. **186**, p. 76.

position différente du squelette semicarbazidique par rapport au reste de la molécule, c'est-à-dire à une isomérie de l'azote comme cela se produit dans le cas des oximes ou des hydrazones.

Les formules respectives des quatre semicarbazones possibles seraient donc :



Ces considérations n'ont évidemment pas échappé aux expérimentateurs qui se sont occupés des cétones α-β éthyléniques. Il ne paraît pas toutefois qu'une étude systématique ait jamais été entreprise dans le but de saisir effectivement chacune des cétones isomères non plus que de déterminer, parmi les différentes semicarbazones isomères qui ont pu être obtenues à partir d'une seule cétone α-β-éthylénique, quelle était la nature réelle de leur isomérie.

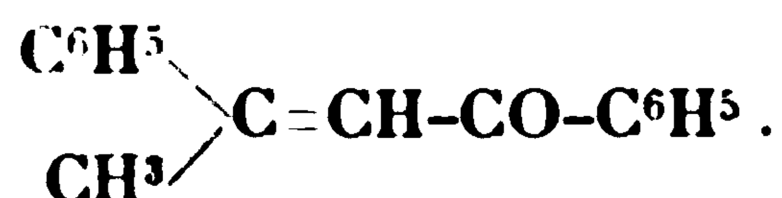
En ce qui concerne les cétones elles-mêmes, Barbier et Bouveault (2), par exemple, se bornent à faire remarquer que le mode d'obtention qu'ils donnent de la propylidène-, de l'isobutylidène-, et de l'isoamylidène-acétones semble ne fournir qu'un seul des deux isomères possibles dans chaque cas.

Léser (3), reprenant l'étude de l'isoamylidène-acétone, signale par contre que cette cétone fournit deux semicarbazones isomères présentant des points de fusion distincts, mais par la suite Tiemann et Tiggès (4) contestèrent l'existence de l'une d'entre elles.

Wallach (5) et plusieurs autres auteurs ont également constaté que certaines cétones terpéniques donnent deux semicarbazones isomères. MM. Heilbron et Wilson (6), serrant de plus près la question, ont pu isoler trois semicarbazones de la phénylstyrylcétone sur les quatre théoriquement possibles. Plus récemment, les mêmes auteurs (7), ont attribué à une isomérie de l'azote la différence existant entre les deux semicarbazones α (P. F. = 164°) et β (P. F. 133-134°) de l'oxyde de mésityle, semicarbazones qui, sous l'action des rayons ultra-violets sont réciproquement transformables l'une dans l'autre.

(2) Barbier et Bouveault, *C. R. Acad. Sc.*, 1895, t. **120**, p. 1270.
(3) Léser, *Bull. Soc chim.*, 1897, t. **17**, p. 108.
(4) Tiemann et Tiggès, *D. ch. G.*, 1900, t. **33**, p. 562. Nous verrons plus tard que l'observation de Léser était exacte.
(5) Wallach, *D. ch. G.*, 1895, t. **28**, p. 1955.
(6) Heilbron et Wilson, *Chem. Soc.*, 1912, t. **101**, p. 1482-1490.
(7) Wilson et Heilbron, *Chem. Soc.*, 1913, t. **103**, p. 377.

MM. Wilson et Macaulay (8) ont également transformé l'une dans l'autre, par le même moyen, les deux semicarbazones isomères qu'ils ont obtenues à partir de la dypnone :



Ils ont constaté que chacune des semicarbazones en question, hydrolysées par HCl dilué, régénère une cétone caractérisable comme étant la dypnone initiale, mais ils ne disent pas s'ils ont recombiné à la semicarbazide la cétone ainsi régénérée, et cependant il eut été intéressant — nous verrons plus loin pourquoi — de savoir à combien de semicarbazones on eut alors abouti.

Les mêmes opérateurs ont également étudié l'influence des rayons ultra-violets sur les deux δ phénylsemicarbazones de l'oxyde de mésityle ainsi que sur les semicarbazones de la phényl-β-phénylstyrylcétone.

On se rend compte par ce bref exposé que si l'étude, simplement descriptive d'ailleurs, des diverses semicarbazones correspondant à une même cétone α-β non saturée, a été étendue à quelques termes de la série cyclique, la littérature reste fort pauvre dans la série aliphatique.

Il nous a semblé que nous pourrions apporter une contribution à la connaissance de la stéréoisomérie des cétones-α,β-éthyléniques ou de leurs semicarbazones en portant précisément notre attention sur les produits que fournit la déshydratation des α-hydroxycétones du type $\begin{matrix}R\text{-}CH^2\\R\text{-}CH^2\end{matrix}\!>COH\text{-}CO\text{-}CH^3$.

Nous avons en effet relaté dans le mémoire précédent que l'arrachement d'une molécule d'eau sur une cétone hydroxylée du type ci-dessus, fournit une huile mobile qui, au contact de la semicarbazide, donne deux semicarbazones isomères distinctes SA et SB dont par hydrolyse on libère les deux cétones éthyléniques correspondantes A et B. Nous avons vu d'autre part que lorsqu'on recombine la cétone A à la semicarbazide on retrouve exclusivement la semicarbazone SA et que lorsqu'on recombine la cétone B à ce même réactif ono btient exclusivement la semicarbazone SB.

Ces dernières constatations nous permettent de préciser que l'isomérie des semicarbazones SA et SB ne saurait être une isomérie de l'azote engendrée par une position différente du squelette semicarbazidique par rapport au reste de la molécule. Autrement dit l'isomérie des semicarbazones SA et SB est uniquement attribuable à l'existence préalable d'une isomérie dans la *molécule cétonique* elle-même.

Mais quelle est la nature de cette isomérie? Il n'était pas absurde de supposer qu'on pouvait se trouver en présence d'une isomérie de position due à un emplacement différent de la double liaison, car un réactif aussi brutal que SO^4H^2 réel sur l'hydroxycétone initiale $\begin{matrix}R\text{-}CH^2\text{-}CH^2\\R\text{-}CH^2\text{-}CH^2\end{matrix}\!>COH\text{-}CO\text{-}CH^3$ était capable de provoquer un

(8) WILSON et MACAULAY, *Chem. Soc.*, 1924, t. **125**, p. 841.

déplacement de la double liaison de telle sorte que le produit de la déshydratation pouvait renfermer un mélange des deux cétones ethyléniques :



Sans doute, l'exaltation moléculaire présentée par les deux cétones A et B décrites plus haut constitue une première indication sur la position α-β de leur double liaison par rapport au groupement fonctionnel cétonique mais nous avons tenu à avoir des preuves d'ordre chimique.

L'hydrogénation desdites cétones ne pouvant nous fournir aucune réponse concluante, nous avons d'abord pensé pouvoir déterminer la constitution de ces cétones en les dégradant par voie d'oxydation. Nous avons donc fait appel aux agents d'oxydation les plus indiqués en pareil cas, à savoir les hypochlorites alcalins et l'ozone mais nous verrons par la suite, que c'est uniquement au moyen des pyrazolines qui leur correspondent que nous avons pu identifier les cétones en question et résoudre ainsi définitivement le problème de leur structure.

a) *Action des hypochlorites alcalins.*

On sait que sous l'action des hypochlorites alcalins les cétones possédant le groupement -CO-CH^3 sont, en général, aisément transformées en acides correspondants par perte de l'atome de carbone terminal.

Nous-mêmes (9), nous avons montré que les α-hydroxycétones $(R)^2$=COH-CO-CH^3, matières premières de ce travail, ne font pas exception à la règle et nous pouvions espérer que les cétones auxquelles nous avions affaire et que nous présumions être du type $\frac{\text{R-CH}^2}{\text{R-CH}}$ ⋗C-CO-CH^3 seraient transformées en acides éthyléniques correspondants, c'est-à-dire en acides acryliques substituées du type $\frac{\text{R-CH}^2}{\text{R-CH}}$ ⋗C-COOH bien étudiés par Blaise et ses élèves (10).

Nous pouvions fonder d'autant plus d'espoirs sur cette réaction que la préparation pratique de l'acide diméthylacrylique est précisément basée sur l'oxydation de l'oxyde de mésityle par l'hypochlorite de sodium (11) bien que Meyer ait autrefois contesté la possibilité de cette transformation.

Malheureusement, l'emploi de cet agent d'oxydation ne nous a nullement conduits au résultat désiré. Disposant de trop peu de matières premières pour partir des cétones régénérées de leurs

(9) R. Locquin et R. Heilmann, *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. **37**, p. 821. Cf. également le mémoire précédemment publié : *Sur la préparation des acides alcools tertiaires α-hydroxylés*, R. Heilmann, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, t. **45**, p. 412-415.

(10) Blaise et Bagard, *Ann. Chim.*, 1907 (8), t. **11**, p. 111.

(11) Barbier et Léser, *Bull. Soc. chim.*, 1905, t. **33**, p. 815.

semicarbazones respectives, nous avons tout d'abord effectué nos essais sur le mélange cétonique constitué par le produit brut de déshydratation d'une hydroxycétone donnée, après l'avoir simplement distillé en recueillant la fraction principale.

Au contact de l'hypochlorite de sodium ce produit, qu'il provienne de la diéthylcétone ou de la dipropylcétone, réagit énergiquement avec notable dégagement de chaleur, mais, même après plusieurs jours d'agitation, la formation de chloroforme est insignifiante et l'on constate seulement la présence d'une huile lacrymogène que n'altère pas un chauilage prolongé avec une solution de soude caustique et dont nous n'avons pu préciser exactement la nature.

Vainement avons-nous essayé de modifier le mode de préparation du réactif, sa concentration ou sa proportion, chaque tentative se traduisit par un échec et nous ne fûmes pas plus heureux en remplaçant l'hypochlorite de sodium par l'hypobromite ou par le mélange d'hypochlorite (12) et d'iodure de sodium; modifications qui, selon certains auteurs, peuvent parfois présenter quelques avantages.

Bref, ce que l'on doit retenir de ces tentatives infructueuses c'est que, mettant à part le cas de l'oxyde de mésityle, *l'oxydation au moyen des hyppchlorites alcalins ou des corps analogues ne constitue pas une méthode de dégradation applicable avec certitude à la détermination de la constitution des méthylcétones présumées α.β-éthyléniques*. Cette conclusion trouve d'ailleurs une confirmation dans la déconvenue éprouvée récemment par M. Florence (13) dans l'emploi de ces réactifs sur l'éthylidène- et la propylidène-acétones qui ne lui fournirent que des produits de condensation non séparables en fractions définies.

Il est vraisemblable néanmoins que si nous avions été à même de mettre en œuvre d'importantes quantités de matière nous aurions pu retirer quelques corps définis des opérations que nous avons effectuées et la preuve c'est que, quelques mois après la publication de notre première note sur ce sujet (14), M. Collonge (15) a réussi au moyen de l'hypochlorite de sodium à tranformer très partiellement en acide α-éthylcrotonique $\begin{matrix}CH^3\text{-}CH^2\\CH^3\text{-}CH\end{matrix}\!\!>\!C\text{-}COOH$ fondant à 42° une éthyléthylidène acétone $\begin{matrix}CH^3\text{-}CH^2\\CH^3\text{-}CH\end{matrix}\!\!>\!C\text{-}CO\text{-}CH^3$ qu'il avait préparée par condensation de l'éthanal avec la méthylpropylcétone. Mais le rendement obtenu par M. Collonge n'est que de 18 0/0 en opérant sur des quantités de cétones de l'ordre de l'hectogramme. Or, les quantités sur lesquelles nous pouvions opérer étaient infiniment plus faibles. Nous risquions donc fort de ne pas arriver au rendement qu'avait atteint M. Collonge et en supposant même que ce rendement ait été voisin de 15 à 20 0/0 de

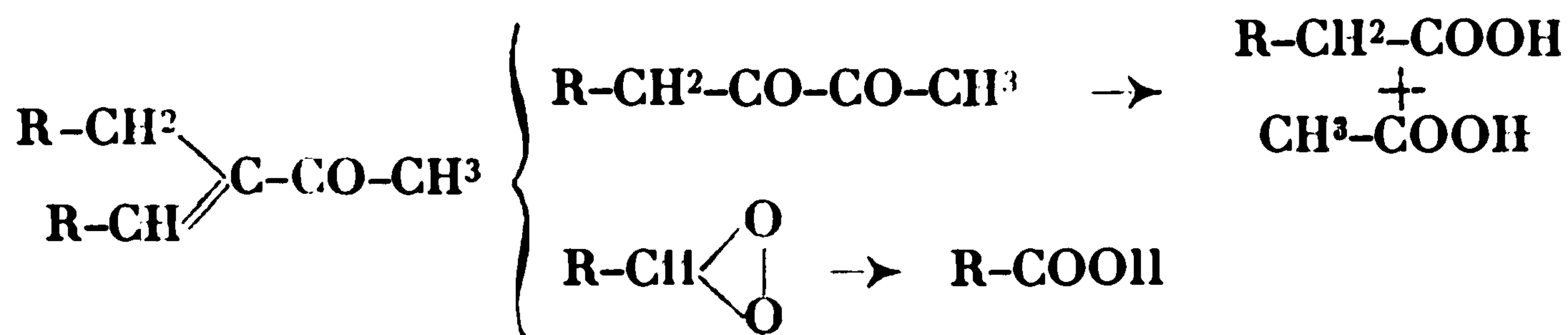
(12) Kohn, *Mon. f. Ch.*, (1903), t. **24**, p. 770. — Richard et Langlais, *Bull. Soc. chim.*, 1910, t. **7**, p. 605.
(13) G. Florence, *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. **41**, p. 440.
(14) R. Locquin et R. Heilmann, *loc. cit.*, *Bull. Soc. chim.*
(15) Collonge, *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. **41**, p. 325-328.

la théorie, nous ne pouvions admettre qu'une réaction dans laquelle disparaissent plus des 4/5 de la matière première mise en jeu puisse servir de base pour établir avec certitude une constitution chimique.

Nous avons donc abandonné ce procédé d'oxydation et porté nos vues sur l'ozonisation qui avait été utilisée avec fruit par M. Grignard et Dœuvre (16) dans des recherches tout à fait différentes.

b) *Action de l'ozone.*

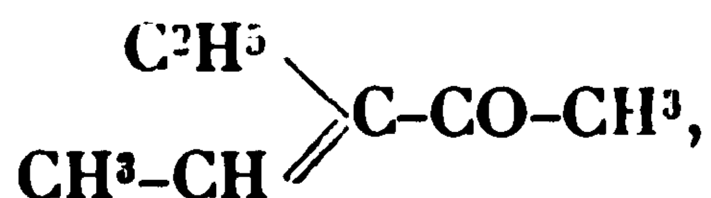
Là encore, pour ne pas perdre inutilement une matière laborieusement préparée, nous nous sommes contentés d'effectuer des essais qualitatifs sur les produits bruts simplement distillés résultant de la déshydratation des α-hydroxycétones : $(R)^2{=}COH\text{-}CO\text{-}CH^3$. Ce mélange de cétones (2/100 de molécule) fut dissous dans 10 fois son poids de chloroforme surnagé d'une faible couche d'eau contenant en suspension de la braise de boulanger, celle-ci étant destinée à détruire l'eau oxygénée qui risquait de scinder en deux acides la dicétone devant normalement résulter de l'oxydation. en supposant que cette dernière s'effectuât suivant le schéma :



La durée nécessaire à la réalisation de l'ozonisation complète peut être calculée à l'avance, mais il est également facile de se rendre compte de la fin de l'opération au moyen d'un papier ioduré dont l'iode est mis en liberté quand l'ozone ne se fixe plus.

La solution chloroformique est alors traitée d'abord par une solution de carbonate de sodium destinée à dissoudre les acides formés, puis agitée pendant quelques heures avec une solution de bisulfite auquel, comme l'on sait, se combinent les α-dicétones (17)

1° Après ozonisation de l'éthyl-1-éthylidène-1 acétone :



obtenue par déshydrat. de l'hydroxycétone $(C^2H^5)^2{=}COH\text{-}CO\text{-}CH^3$, nous avons pu, dans la liqueur carbonatée, déceler la présence relativement abondante d'acide acétique mais il nous fut impossible, probablement en raison des faibles quantités de matière utilisées, de caractériser l'acide propionique.

Par contre, en alcalinisant la liqueur bisulfitique nous avons pu entraîner par la vapeur d'eau quelques gouttes d'une huile d'un

(16) Grignard, Dœuvre et Escourrou, *C. R.*, 1923, t. 177, p. 669, puis Dœuvre, *Bull. Soc. chim.*, t. 45, p. 140.

(17) R. Locquin, *Thèse de doctorat*, Paris, 1904, p. 139.

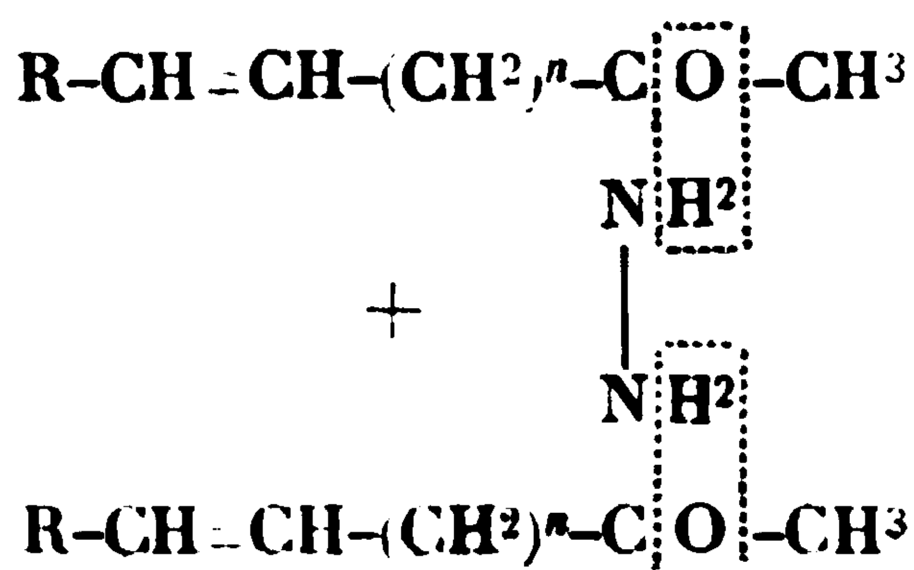
beau jaune, d'odeur chaude, qui, au contact de l'hydroxylamine, donna un dérivé fondant vers 170-171°. Or, la dioxime de la dicétone CH^3-CH^2-CO-CO-CH^3 fond, d'après Fileti et Ponzio (18), à 172-173°.

2° En ozonisant de la même manière la propyl-1-propylidène-1-acétone brute $\frac{C^3H^7}{C^2H^5\text{-}CH} \geqslant C\text{-}CO\text{-}CH^3$ provenant de la déshydratation de l'hydroxycétone $(C^3H^7)^2$=COH-CO-CH^3, nous avons pu mettre en évidence la présence d'une trace de dicétone C^3H^7-CO-CO-CH^3 (caractérisée par une dioxime fondant vers 165-166°, point sensiblement voisin de celui de 168° qu'indiquent Fileti et Ponzio (19) pour le même corps), d'un peu d'acide acétique et d'acide propionique mais nous n'avons pu déceler autrement que par son odeur l'acide butyrique qui aurait également dans ce cas dû prendre naissance.

Nous sommes donc fondés à croire que, partiellement du moins, l'ozonisation des alcoylalcoylidèneacétones que nous venons d'envisager s'effectue suivant le schéma précédemment indiqué, ce qui apporterait un argument en faveur de la constitution présumée des corps soumis à cette ozonisation, mais nous avons considéré que c'était là un résultat insuffisamment net et c'est pourquoi nous avons songé à faire appel à l'action de l'hydrate d'hydrazine.

c) *Action de l'hydrazine.*

On sait qu'avec une cétone aliphatique saturée ou éthylénique, à condition toutefois que dans cette dernière, la double liaison ne soit pas en position $\alpha.\beta$ par rapport au groupement fonctionnel cétonique, l'hydrazine fournit normalement une hydrazone ou plutôt une azine conformément au schéma :



Par contre, avec une cétone $\alpha.\beta$-éthylénique on obtient une pyrazoline :

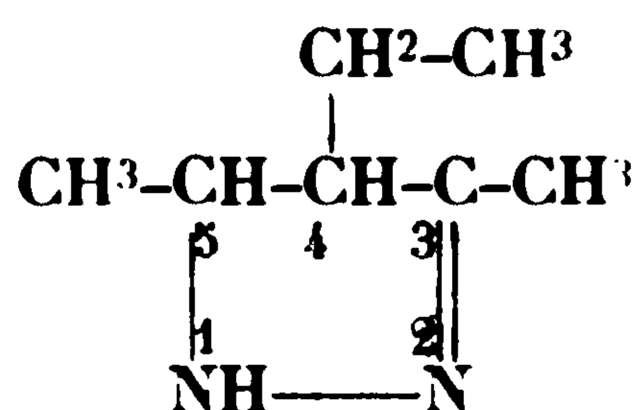
R-CH=CH-C O -CH³ ; HNH——N H² → H²O + R-CH-CH²-C-CH³ ; NH——N (positions 5, 4, 3 ; 1, 2)

Il était évident que si, en partant individuellement des cétones isomères A et B préalablement séparées par l'intermédiaire de

(18) Fileti et Ponzio, *J. f. prak. Chem.*, 1897, t. 163, p. 192.
(19) Fileti et Ponzio, *Gazz. chim. ital.*, 1895, t. 25, I, p. 242.

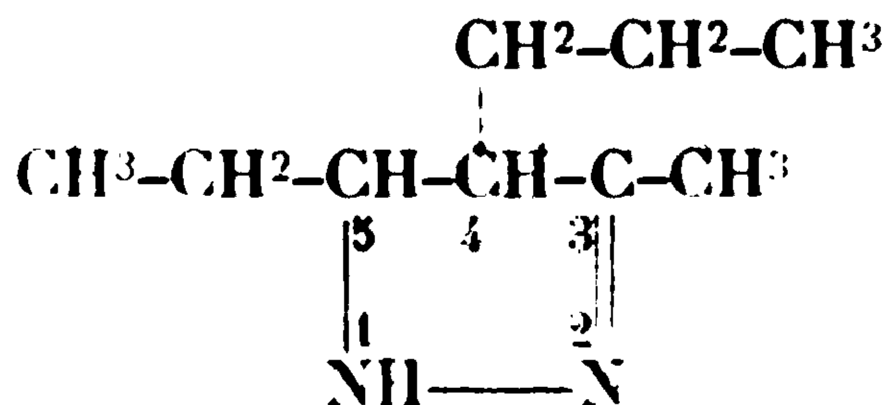
leurs semicarbazones, nous obtenions sons l'action de l'hydrazine une seule et même pyrazoline nous pourrions en conclure que nous avions affaire à des corps dont la liaison éthylénique était en position conjuguée par rapport au groupement carbonyle et que, par conséquent, la seule isomérie à envisager était d'ordre stéréochimiqne dans le genre de celle que présentent les acides maléique et fumarique.

1° Effectivement, chacune des deux *éthyl-1-éthylidène-1-acétones* isomères fournit quantitativement un liquide bouillant à 72-73° sous 10 mm. et possédant les caractères et la composition centésimaie d'une pyrazoline en $C^7H^{14}N^2$, qui serait par conséquent la *diméthyl-3.5-éthyl-4-pyrazoline* :



Analyse. — Trouvé : C 0/0, 67,1 ; H 0/0, 11,2 ; N 0/0, 22,6. — Calculé pour $C^7H^{14}N^2$: C 0/0, 66,7 ; H 0/0, 11,1 N 0/0, 22,2.

2° De même, sous l'action de l'hydrazine, les deux *propyl-1-propylidène-1-acétones* isomères fournirent toutes les deux un composé basique en $C^9H^{18}N^2$ bouillant à 100° sous 11 mm. qni selon toutes vraisemblances, correspondrait à la *méthyl-3-propyl-4-éthyl-5-pyrazoline* :



Analyse. — Trouvé : C 0/0, 70 ; H 0/0, 12. — Calculé pour $C^9H^{18}N^2$: C 0/0, 70,1 ; H 0/0, 11,7.

Malgré les difficultés que présente la détermination de la densité et de l'indice de réfraction des pyrazolines qui, rappelons-le, sont éminemment altérables par simple oxydation à l'air libre, nous avons pu obtenir une valeur satisfaisante pour la *réfraction moléculaire* de la méthyl-3-propyl-4-éthyl-5-pyrazoline :

$$N_D^{11} = 1,4692 \qquad D_4^{11} = 0,9055$$

$$\text{Rm. observée} = 47,37 \text{ ; calculée} = 47,35$$

Nous avons tenu à identifier les corps ainsi obtenus par des dérivés cristallisés et c'est même, nous pouvons le dire maintenant, ce désir d'apporter à la constitution des alcoyl-1-alcoylidène-1-acétones isomères une preuve convaincante par l'intermédiaire de leurs pyrazolines, qui a nécessité l'ensemble des recherches dont nous avons exposé les résultats dans nos publications précédentes.

Parmi les composés capables de servir à une identification de ce genre nous n'avons malheureusement pu mettre à profit les urées ou carbamyl-alcoylpyrazolines correspondantes : dans le cas ci-dessus ces dernières en effet restent huileuses, alors qu'en partant des pyrazolines dérivant d'isoalcoylidène-acétones, telles que l'oxyde de mésityle, l'isobutylidèneacétone, etc., on obtient des dérivés parfaitement cristallisés et très caractéristiques des pyrazolines initiales, ainsi que nous l'avons mentionné antérieurement (20). Nous avons dû nous contenter des dérivés benzènesulfonés et parabromobenzènesulfonés, mais alors surgirent, ainsi qu'en témoignent les résultats ci-dessous, quelques complications qui ne s'étaient pas présentées dans le cas des pyrazolines des isoalcoylidèneacétones (21).

1° Dérivés caractéristiques des pyrazolines des éthyl-1-éthylidène-1-acétones A_1 et B_1.

I. Au contact du chlorure de benzène sulfonyle, la pyrazoline provenant de l'action de l'hydrate d'hydrazine sur la cétone A_1 (Eb. = 150° sous 747 mm. après régénération de sa semicarbazone fondant à 201°), aussi bien que la pyrazoline provenant de l'action de l'hydrate d'hydrazine sur la cétone B_1 (Eb. = 154° sous 747 mm. après régénération de sa semicarbazone fondant à 161°), fournirent un *seul et même dérivé benzènesulfoné* se présentant après cristallisation dans un mélange de pétrole et d'alcool sous forme d'aiguilles fondant à 129-130° point que ne modifie pas le mélange des deux dérivés d'origine différente, ce qui indique leur indubitable identité.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 58,5; H 0/0, 7. — Calculé pour $C^7H^{13}N^2SO^2C^6H^5$: C 0/0, 58,6 ; H 0/0, 6,8.

II. Par contre, l'action du chlorure de parabromobenzènesulfonyle sur les pyrazolines provenant respectivement des cétones A_1 et B_1, fournit dans l'un et l'autre cas *deux dérivés parabromobenzènesulfonés* isomères, séparables par cristallisation fractionnée dans l'alcool méthylique.

1° A partir de la pyrazoline dérivant de la cétone A_1, on obtient aussi un premier dépôt sous forme d'aiguilles fondant déjà vers 110°, puis se resolidifiant pour ne fondre alors qu'à 125°.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 45 ; H 0/0, 5. — Calculé pour $C^7H^{13}N^2SO^2C^6H^4Br$: C 0/0, 45,2 ; H 0/0, 4,9.

Des eaux-mères de ce premier dépôt, on retire ensuite en quantité sensiblement égale, mais se présentant sous l'aspect de cristaux grenus, un deuxième corps fondant à 89-90° après cristallisation dans le mélange pétrole-alcool.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 45,3; H 0/0, 5. — Calculé pour $C^7H^{13}N^2SO^2C^6H^4Br$: C 0/0, 45,2 ; H 0/0, 4,9.

(20) Cf. le mémoire précédemment publié : *Action du cyanate de potassium en milieu acide sur les pyrazolines*. R. Locquin et R. Heilmann, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. 45, p. 549-553.

(21) Cf. le mémoire précédemment publié : *Sur les pyrazolines et leurs dérivés*. H. Heilmann, *Bull. Soc. chim.*, 1929, t. 45, p. 545-548.

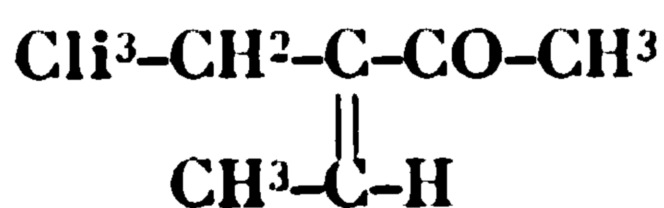
A partir de la pyrazoline dérivant de la cétone B_1, on obtient d'abord un dépôt de cristaux grenus fondant directement à 125-126°, et l'on retire des eaux-mères un deuxième dépôt qui, après cristallisation dans le mélange pétrole-alcool, affecte la forme d'aiguilles fondant à 90-91°.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 45 ; H 0/0, 4,8. — Calculé pour $C^7H^{13}N^2SO^2C^6H^4Br$: C 0/0, 45,2 ; H 0/0, 4,9.

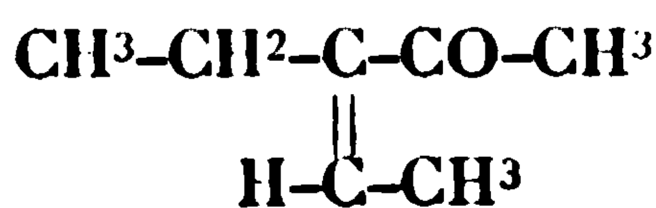
Si l'on s'en tient à la comparaison entre eux des chiffres ci-dessus relativement aux points de fusion observés, on est naturellement porté à en déduire que, partant de l'une ou de l'autre cétone A_1 et B_1, on arrive finalement à deux dérivés parabromobenzènesulfonés identiques, fondant l'un à 125-126° et l'autre à 90°. Mais nous avons mentionné qu'en examinant les choses de près apparaissent de légères différences dans l'aspect cristallin et dans la façon dont les corps se comportent quand on détermine leur point de fusion sur le bain de mercure.

Nous ne croyons pas cependant que ces légères différences soient de nature à nous empêcher de conclure qu'il y ait identité entre la pyrazoline dérivant de la cétone A_1 et la pyrazoline dérivant de la cétone B_1, identité qui se trouve d'ailleurs confirmée par l'existence signalée plus haut d'un seul et même dérivé benzènesulfoné.

Dès lors, puisque les deux cétones isomères A_1 et B_1 conduisent à la *même pyrazoline*, non seulement elles sont des isomères non saturés en $\alpha.\beta$, mais en outre leur isomérie ne peut relever que de la stéréochimie. Ce sont bien, en un mot, les deux éthyl-1-éthylidène-1-acétones prévues par la théorie et représentables respectivement par les formules :



et



formules qui rappellent, à la fonction près, celles des acides maléique et fumarique.

Les petites quantités de matière dont nous disposions finalement après d'aussi laborieuses transformations ne nous ont malheureusement pas permis de pousser plus loin nos recherches et de préciser laquelle de ces deux formules était effectivement attribuable à un isomère donné.

Nous avons également vainement essayé de transformer l'une dans l'autre les cétones A_1 et B_1 même en mettant à profit l'action des rayons ultra-violets sur leurs semicarbazones, traitement qui, nous l'avons vu, avait dans des cas sensiblement analogues conduit au résultat désiré (22).

Nous ne voulons pas mettre le point final à cette démonstration de la nature de l'isomérie présentée par les éthyl-1-éthylidène-1-acétones sans mentionner la confirmation toute récente et très élégante que nous devons à l'obligeance de M. Savard qui a bien voulu examiner les courbes d'absorption dans l'ultra-violet des

(22) Heilbron et Wilson ; Wilson et Macaulay (*loc. cit.*).

deux cétones A_1 et B_1 régénérées de leurs semicarbazones respèctives.

M. Savard, à qui nous adressons nos sincères remerciements, fit les constatations suivantes :

1° Les deux courbes se confondent rigoureusement, ce qui indique que les deux cétones examinées ont la même formule de constitution ;

2° Le maximum d'absorption de la bande due au groupement carbonyle est voisin de 3240 Å. Ce groupement est donc bien, dans les deux cas, conjugué de la double liaison, sinon le maximum serait voisin de 3000 Å.

Ces intéressants résultats constituent une contribution partielle au travail d'ensemble qu'a entrepris M. Savard sur le détermination de la constitution de divers composés au moyen de leurs courbes d'absorption dans l'ultra-violet.

2° Dérivés caractéristiques des pyrazolines des propyl-1-propylidène-1-acétones A_2 et B_2.

Rappelons que nous avons pu isoler deux propyl-1-propylidène-1-acétones isomères : l'une A_2 ($Eb_{11} = 74°$) dont la semicarbazone fond à 110° (ce dernier point pouvant s'élever jusqu'à 119-121° après resolidification), l'autre B_2 ($Eb_{11} = 71°$) dont la semicarbazone fond à 141-142°.

I. — Sous l'action de l'hydrate d'hydraziue, ces deux cétones fournissent la même pyrazoline caractérisable par *deux dérivés benzènesulfonés*, le premier se déposant de l'alcool méthylique en paillettes fondant à 108°.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 60,7; H 0/0, 7,5. — Calculé pour $C^9H^{17}N^2SO^2C^6H^5$: C 0/0, 61,2; H 0/0, 7,5.

Le second, beaucoup plus soluble que le précédent, fond à 63°.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 60,7; H 0/0, 7,5. — Calculé pour $C^9H^{17}N^2SO^2C^6H^5$: C 0/0, 61,2; H 0/0, 7,5.

Les deux dérivés fondant à 108° présentent le même aspect et la même solubilité ; de plus leur mélange n'entraîne aucune modification du point de fusion. Il y a donc identité entre ces deux dérivés quelle qu'en soit leur origine.

La même remarque est applicable aux deux dérivés fondant à 63°. Toutefois, il convient de mentionner qu'à partir de la pyrazoline dérivant de la cétone A_2 la proportion de dérivé benzènesulfoné fondant à 63° est beaucoup plus abondante qu'avec la pyrazoline dérivant de la cétone B_2, pyrazoline à partir de laquelle on obtient surtout le dérivé fondant à 108°.

II. — 1° Au contact du chlorure de parabromobenzènesulfonyle la pyrazoline provenant de la cétone A_2 ne nous a fourni qu'un *seul dérivé parabromobenzènesulfoné* fondant brut vers 110°. puis, après recristallisation dans l'alcool méthylique à 118-119°.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 47,8; H 0/0, 5,5. — Calculé pour $C^9H^{17}N^2SO^2C^6H^4Br$: C 0/0, 48,2; H 0/0, 5,6.

2° D'un autre côté, la pyrazoline provenant de la cétone B_2 nous a donné *deux dérivés parabromobenzènesulfonés*, le premier, peu soluble dans l'éther et dans l'alcool, se déposant du benzène en aiguilles fondant à 155°.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 47,9 ; H 0/0, 5,7. — Calculé pour $C^9H^{17}N^2SO^2C^6H^4Br$: C 0/0, 48,2 ; H 0/0, 5,6.

Le second, beaucoup plus soluble que le précédent fond à 119-121°.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 48 ; H 0/0, 5,7. — Calculé pour $C^9H^{17}N^2SO^2C^6H^4Br$: C 0/0, 48,2 ; H 0/0, 5,6.

Si on mélange ces derniers cristaux fondant à 119-121° à ceux dérivant de la cétone A_2 auxquels nous avons fait allusion plus haut et qui fondent sensiblement au même point, on constate que le point de fusion est sensiblement abaissé. De plus, les deux corps n'ont pas absolument le même aspect cristallin. On ne peut donc affirmer qu'il y ait entre eux identité absolue.

Si, à cette observation on ajoute ce fait qu'il nous a été impossible d'obtenir un dérivé parabromobenzènesulfoné fondant à 155° à partir de la pyrazoline provenant de la cétone A_2, nous devons en déduire que les dérivés parabromobenzènesulfonés constituent des composés trop complexes pour permettre des identifications délicates.

Les anomalies qu'ils présentent et qui sont encore plus nettes dans le cas ci-dessus que dans le cas de l'homologue inférieur précédemment étudié sont probablement dues à une perturbation qu'apporte le brome dans la molécule où l'existence de deux atomes de carbone asymétrique peut encore compliquer la question, bien qu'examinés au polarimètre les différents corps dont il s'agit se soient montrés inactifs.

Aussi dans notre démonstration, ne ferons-nous pas état des dérivés parabromobenzènesulfonés et ne retiendrons-nous que l'identité des dérivés benzènesulfonés décrits ci-dessus.

De cette identité, nous concluons que les deux cétones initiales donnant la même pyrazoline, leur isomérie ne peut être que d'ordre stéréochimique. Ce sont, en un mot, les *deux propyl-1-propylidène-1-acétones* prévues par la théorie et représentables respectivement par les formules :



Conclusion : L'ensemble de notre travail établit que, lorsqu'on déshydrate les hydroxycétones du type $\begin{matrix}R\text{-}CH^2\\R\text{-}CH^2\end{matrix}\!>\!COH\text{-}CO\text{-}CH^3$ on donne naissance à un mélange de deux cétones non saturées en $\alpha.\beta$, stéréochimiquement isomères et correspondant aux deux formules :



En partant de deux α-hydroxycétones différentes nous avons pu, par l'intermédiaire de leurs semicarbazones, séparer les deux cétones isomères qui prennent naissance dans chaque cas et nous avons établi leurs constitutions en mettant à profit la formation, à partir de chacune d'elles, de pyrazolines que nous avons caractérisées par des dérivés cristallisés appropriés, en l'espèce les dérivés benzènesulfonés.

C'est la première fois, croyons-nous que, dans la série aliphatique, est réalisée une séparation de ce genre sur des cétones α.β non saturées aussi simples.

N° 141. — Sur les semicarbazones de l'isobutylidène- et de l'isoamylidène acétones; par MM. R. LOCQUIN et R. HEILMANN.

(16.9.1929.)

Une partie des recherches dont nous avens exposé les résultats dans les mémoires précédents nécessitait, comme matière première, l'*isobutylidène acétone* $(CH^3)^2=CH-CH=CH-CO-CH^3$ et l'*isoamylidène acétone* $(CH^3)^2=CH-CH^2-CH=CH-CO-CH^3$.

Nous avons par suite souvent eu à caractériser ces deux cétones pour reconnaître leur présence après une réaction ou une autre.

Nous avons ainsi été amenés à faire leurs semicarbazones respectives et voici les observations qu'a suscitées cette expérimentation :

I. *Semicarbazone de l'isobutylidène acétone.*

Kishner (1) semble avoir obtenu cette semicarbazone sans difficultés et lui assigne le point de fusion de 162-163° qui est la seule donnée qu'on trouve à ce propos dans les Répertoires de Chimie.

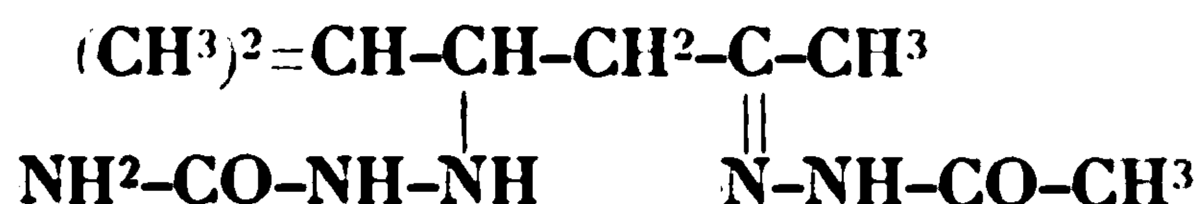
a) Or, nous avons constaté que lorsque l'on prend de l'isobutylidène acétone *simplement distillée* (Eb. = 153-157°) après sa préparation et qu'on fait agir sur elle la quantité théorique de semicarbazide libre en milieu hydroalcoolique additionné d'une ou deux gouttes d'acide acétique, le produit de la réaction reste entièrement en solution même quand on dilue avec de l'eau et cela quels qu'aient été le mode de préparation et l'origine de l'isobutylidène acétone employée ainsi que la façon de faire réagir la semicarbazide (2).

Si l'on fait intervenir un excès (2 mol.) de cette dernière et qu'on abandonne le tout au repos pendant plusieurs jours, on observe la

(1) Kishner, *J. Soc. Phys. Ch. R.*, 1913, t. 45, p. 987-992.

(2) En effet, l'isobutylidène acétone préparée par la condensation brutale classique de l'isobutanal avec l'acétone ordinaire se comporte absolument de la même manière que l'isobutylidène acétone préparée par déshydratation du cétol correspondant selon le procédé de MM. Grignard et Dubien (*Ann. Chim.*, 1924, t. 11, p. 289). D'autre part les résultats sont encore les mêmes quand, au lieu d'employer de la semicarbazide libre, on emploie du chlorhydrate de semicarbazide en présence d'acétate de sodium.

formation d'un dépôt solide presque insoluble dans l'alcool. En épuisant ce dépôt par l'alcool bouillant on en retire un corps qui, par refroidissement du solvant, se dépose en cristaux grenus fondant vers 188-189° et constituant la *semicarbazido-semicarbazone* :



Analyse. — Trouvé : C 0/0, 43,81 ; H 0/0, 8,32. — Calculé pour $C^9H^{20}O^2N^6$: C 0/0, 44,26 ; H 0/0, 8,2.

Le résidu complètement insoluble dans l'alcool est de l'hydrazodicarbonamide.

b) Par contre, si avant de traiter l'isobutylidène acétone par la semicarbazide on a soin de la faire bouillir pendant quelques minutes avec de l'acide sulfurique (3) à 20 0/0 et de la redistiller après entraînement par la vapeur d'eau, elle fournit abondamment et très rapidement une semicarbazone solide qui, recristallisée dans un mélange de pétrole et d'alcool, se dépose de ce solvant en paillettes fondant à 121-123°. Par cristallisations répétées dans l'alcool on arrive à obtenir le point de fusion de 126° qui reste alors invariable et que nous n'avons pu élever davantage.

Ce point de fusion, comme on le voit, est très différent de celui (162-163°) indiqué par Kishner et cependant l'analyse ci-dessous ne laisse aucun doute sur la composition du corps obtenu :

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 56,67 ; H 0/0, 9,16 ; N 0/0, 25,01. — Calculé pour la semicarbazone $C^8H^{15}ON^3$: C 0/0, 56,8 ; H 0/0, 8,9 ; N 0/0, 24,8.

c) L'addition d'eau dans les eaux-mères de cette semicarbazone précipite un corps imprégné d'huile.

On agite le tout à l'éther, décante la couche éthérée et par évaporation lente du solvant on arrive à isoler — à côté de produits plus ou moins gluants et ne présentant aucun point de fusion net — une très faible quantité d'un composé grenu qui, recristallisé dans l'alcool absolu, se dépose de ce dissolvant en fines paillettes fondant à 163-164°, lesquelles par recristallisation dans l'alcool, rigoureusement absolu, se transforment en petites aiguilles fondant à 164-165°.

Ce composé possède également la composition de la semicarbazone de l'isobutylidène acétone :

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 56,3 ; H 0/0, 9,1. — Calculé pour $C^8H^{15}ON^3$: C 0/0, 56,8 ; H 0/0, 8,9.

et son point de fusion concorde sensiblement avec celui indiqué par Kishner comme étant celui de la semicarbazone de l'isobutylidène acétone, mais la faible proportion dans laquelle le corps en

(3) Une ébullition avec les agents alcalins (NaOH à 10 0/0 par ex.) provoque la même modification mais ce dernier traitement n'est pas recommandable car la majeure partie de l'isobutylidène acétone est décomposée en isobutanal et acétone.

D'autre part une action prolongée de la chaleur sur l'isobutylidène acétone (24 heures à la température du B.-M.) semble agir dans le même sens que l'ébullition avec les acides dilués.

question prend naissance (à peine 5 ou 10 0/0 du poids de la cétone primitivement mise en jeu) nous inclina à penser qu'il ne constituait pas la semicarbazone de l'isobutylidène acétone proprement dite mais la semicarbazone d'un isomère de cette dernière.

S'agissait-il d'une isomérie d'ordre stéréochimique (du genre maléique et fumarique) analogue à celle que nous avons précédemment mise en évidence dans le cas des alcoyl-alcoylidène acétones du type $\begin{matrix}R\text{-}CH^2\\R\text{-}CH\end{matrix}\!\!>\!C\text{-}CO\text{-}CH^3$, ou bien s'agissait-il d'une isomérie de *position*?

Le fait suivant nous indiqua tout de suite la direction dans laquelle nous devions chercher une réponse à cette question :

Nous avons mentionné dans un mémoire antérieur que lorsqu'on prépare des pyrazolines par action de l'hydrazine sur une cétone α.β-éthylénique, on obtient toujours une certaine quantité de portions supérieures bouillant à température sensiblement plus élevée que la pyrazoline désirée.

Or, nous avions accumulé les portions résiduelles d'un certain nombre de préparations de méthyl-3-isopropyl-5-pyrazoline à partir de l'isobutylidène acétone. Ces résidus, rectifiés dans le vide (avec une rentrée d'azote), nous ont permis de recueillir une petite quantité d'un liquide distillant de 130 à 150° sous 15 mm. alors que la méthyl-3-isopropyl-5-pyrazoline passe entièrement à 76-78° sous 11 mm.

En faisant bouillir cette fraction 130-150 sous 15 mm. avec de l'acide sulfurique à 20 0/0, nous avons entraîné quelques gouttes d'une huile mobile qui, sous l'action de la semicarbazide nous a, après plusieurs cristallisations fractionnées, permis d'isoler, en dehors de corps auxquels nous avons fait allusion dans l'un des mémoires qui précèdent, une semicarbazone fondant vers 163-164° identique à celle dont nous avons parlé plus haut.

Etant donné d'une part le point d'ébullition des portions résiduelles envisagées et d'autre part le résultat de l'action de l'acide sulfurique dilué sur ces portions, on pouvait estimer que ces dernières renfermaient à l'*état d'azine* (1) la cétone capable de fournir une semicarbazone fondant vers 163° et que c'était l'hydrolyse de cette azine qui mettait en liberté la cétone en question.

Mais alors, si l'on avait effectivement affaire à une azine, cela laissait présumer que la cétone qu'on en régénérait par hydrolyse n'était pas une cétone non saturée en α.β car l'action de l'hydrazine sur un composé de ce dernier type aurait dû, comme avec l'isobutylidène acétone elle-même, conduire non pas à une azine mais à une pyrazoline.

En un mot, la cétone fournissant une semicarbazone fondant vers 163-164° ne pouvait pas être envisagée comme représentant un isomère stéréo-chimique de l'isobutylidène acétone et l'on devait se trouver en présence d'une isomérie de position.

(1) Rappelons à titre comparatif que l'azine de la cétone saturée correspondante ou isoheptanone bout à 134 sous 15 mm. (voir mémoire antérieur).

Pour avoir des indications plus concluantes nous avons alors effectué une série d'essais en opérant sur des quantités importantes de matière première.

Après avoir traité 190 gr. d'isobutylidène acétone par 100 gr. d'hydrate d'hydrazine, nous avons simplement chassé, sous un vide partiel, l'alcool méthylique et l'eau introduits dans la préparation, puis sans distiller le produit de la réaction, nous l'avons directement fait bouillir avec un large excès d'acide sulfurique à 20 0/0.

Dans ces conditions, la ou les pyrazolines existantes devaient être simplement salifiées en raison de leur stabilité en présence des acides étendus tandis que la ou les azines présentes devaient être hydrolysées.

Effectivement ce traitement libéra 8 gr. d'une cétone bouillant de 55 à 60° sous 14 mm. et se combinant *instantanément* à la semicarbazide pour fournir une semicarbazone qui, après recristallisation dans l'alcool rigoureusement absolu où elle est peu soluble, se présente sous forme d'aiguilles fines et denses fondant à 164-165° et dont la composition est la même que celle des semicarbazones précédemment envisagées

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 56,46 ; H 0/0, 9,01 ; N 0/0, 25,34. — Calculé pour $C^8H^{15}ON^3$: C 0/0, 56,8 ; H 0/0, 8,9 ; N 0/0, 24,85.

Décomposée par ébullition avec une solution concentrée d'acide oxalique, cette semicarbazone fondant à 164-165° libère une cétone bouillant exactement à 152-153° sous 745 mm., point d'ébullition qui est légèrement inférieur à celui ordinairement indiqué pour l'isobutylidène acétone que pratiquement on recueille entre 153 et 157°.

De même que cette dernière, elle répond à la formule brute $C^7H^{12}O$ mais elle ne présente pas, dans la détermination de sa réfraction moléculaire, l'exaltation qu'une cétone α.β-éthylénique devrait manifester.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 74,72 ; H 0/0, 11. — Calculé pour $C^7H^{12}O$: C 0/0, 75 ; H 0/0, 10,7.

Réfraction moléculaire. — $N_D^{11} = 1,4417$; $D_4^{11} = 0,8643$. — R. m. observée : 34,37. — Calculé : 34,07.

Traitée à nouveau par la semicarbazide, elle redonne uniquement et instantanément la semicarbazone fondant à 164-165°, identique à celle dont on l'avait régénérée.

Toutes ces considérations nous ont porté à envisager la cétone en question comme étant constituée, non pas par une isobutylidène acétone ou méthyl-2-hexène-3-one-5 — composé qui est non saturé en position α.β — mais bien par la *méthyl-2-hexène-2-one-5* :



$$(CH^3)^2{=}C{=}CH{-}CH^2{-}CO{-}CH^3$$

qui est non saturée en position β.γ (5) et dont une petite quantité

(5) Rappelons à titre de comparaison que la méthylheptenone non saturée en β.γ : $(CH^3)^2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH^2{-}CO{-}CH^3$ bout à 163° tandis que la méthylheptenone non saturée en α.β : $(CH^3)^2{=}CH{-}CH^2{-}CH{=}CH{-}CO{-}CH^3$ bout à 178-180°.

se serait formée dans la condensation de l'isobatanal avec l'acétone ordinaire (6).

Cette méthyl-2-hexène-2-one-5 n'ayant pas encore été décrite, nous avons dû chercher à établir d'une façon pins précise la constitution de notre cétone bouillant à 152-153° sous 745 mm.

A cet effet nous avons traité par l'hypobromite de sodium, selon les indications de Richard (*loc. cit.*), cette cétone préalablement régénérée de sa semicarbazone.

Ce traitement donna lieu à la formation de bromoforme avec un vif dégagement de chaleur.

La liqueur alcaline (après destruction de l'excès de NaOBr et acidification par l'*acide phosphoreux* pour éviter toute réaction secondaire) libéra un composé acide que nous pouvions supposer être de l'acide méthyl-2-pentène-2-oïque-5 :

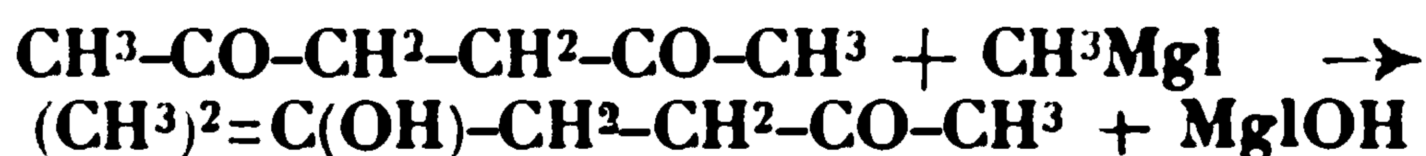
$(CH^3)^2{=}C{=}CH{-}CH^2{-}COOH$. lequel est connu.

Dans l'espoir de le caractériser par sa transformation en isocaprolactone nous l'avons chauffé avec de l'acide sulfurique à 20 0/0, mais, lors de la concentration, le produit se goudronna et nous aboutîmes ainsi à un échec.

N'ayant plus de matière à notre disposition nous avons alors essayé de reproduire synthétiquement la méthyl-2-hexène-2-one-5.

Dans ce but (7) nous avons fait tomber de l'iodure de méthylmagnésium (1 mol.) *dans* une solution éthérée — refroidie au-dessous de 0° et agitée mécaniquement dans une atmosphère d'azote — d'acétonylacétone (1 mol. 1/2) provenant elle-même de la saponification du diacétylsuccinate d'éthyle.

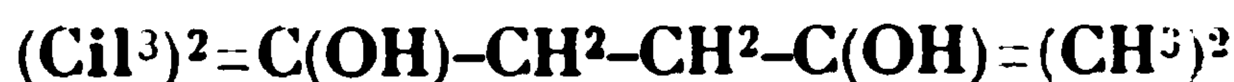
Le composé organomagnésien devant ainsi se trouver constamment en présence d'un excès d'acétonyl-acétone, nous espérions que dans ces conditions la réaction se réaliserait, au moins partiellement, suivant l'équation :



$$CH^3{-}CO{-}CH^2{-}CH^2{-}CO{-}CH^3 + CH^3MgI \longrightarrow$$
$$(CH^3)^2{=}C(OH){-}CH^2{-}CH^2{-}CO{-}CH^3 + MgIOH$$

La déshydratation de la fonction alcool-tertaire ainsi formée devait finalement nous conduire à la méthyl-2-hexène-2-one-5 que nous désirions obtenir.

Malheureusement, en dépit des précautions prises, les deux groupements cétoniques de l'acétonylacétone étant absolument identiques entre eux réagirent simultanément sur le méthyliodure de magnésium fournissant ainsi presque exclusivement le glycol bitertiaire :



$$(CH^3)^2{=}C(OH){-}CH^2{-}CH^2{-}C(OH){=}(CH^3)^2$$

ou 2.5-diméthyl-hexanediol fondant brut à 71-72° et à 92-93° quand il est bien anhydre, glycol que Zélinsky (8) avait déja préparé en

(6) On sait que E. ABBOTT, R. KON et D. SATCHELL (*J. of the Chem. Soc., Ld*, 1928, p. 2514) ont également observé la production de cétones non saturées en β.γ dans la condensation de la méthyléthylcétone sur elle-même. Voir aussi COLLONGE (*Bull. Soc. chim.*, 1929, t. 44. p. 200).

(7) LOCQUIN et HEILMANN, *Bull. Soc. chim.*, 1926, t. 39, p. 1104.

(8) ZÉLINSKY, *D. ch. G.*, 1902, t. 35, p. 2139.

faisant tomber l'acétonylacétone *dans* le dérivé organo-métallique.

Néanmoins en recueillant la faible fraction qni passe vers 60° sous 16 mm. et en la déshydratant par ébullition avec une trace d'iode, nous avons obtenu quelques gouttes d'un liquide bouillant de 150 à 166° à la pression ordinaire et présentant l'odeur ainsi que les caractères d'une cétone non saturée.

Après traitement de ce liquide par la semicarbazide en solution hydro-alcoolique, nous avons pu séparer, par cristallisation fractionnée, trois dépôts distincts :

a) Le premier peu abondant, très peu soluble dans l'alcool et présentant un point de fusion élevé doit être la disemicarbazone de la dicétone initiale;

b) Le second, fondant vers 135°, constitue vraisemblablement la semicarbazone d'une petite quantité de méthyl-2-hexanol-2-one-5 qui aurait échappé à la déshydratation ;

c) Enfin quelques aiguilles fondant à 163-164° se déposèrent des eaux-mères du corps précédent. Leur point de fusion ne subit aucune modification quand on les mélange à quelques grains des semicarbazones fondant au même point et obtenues soit à partir des eaux-mères de la semicarbazone de l'isobutylidène-acétone, soit à partir de l'huile cétonique formée dans l'hydrolyse des portions supérieures de la méthyl-3-isopropyl-5-pyrazoline.

Ainsi, malgré le rendement déplorable en méthyl-2-hexène-2-one-5 auquel nous a conduits ce processus réactionnel, il apparaît toutefois qu'il s'est produit suffisamment de cette cétone β.γ-éthylénique pour nous permettre d'identifier sa semicarbazone avec celles dont l'origine était différente et nous devons conclure de ce résultat que la semicarbazone fondant à 163° décrite par Kishner provient de l'action de la semicarbazine sur une isobutylidène acétone souillée de son isomère non saturé en β-γ ou méthyl-2-hexène-2-one-5.

Cette dernière bouillant un peu plus bas que l'isobutylidène acétone, il se peut qu'après avoir condensé l'isobutanal avec l'acétone ordinaire Kishner ait fait agir la semicarbazide sur des portions inférieures particulièrement riches en méthyl-2-hexène-2-one-5.

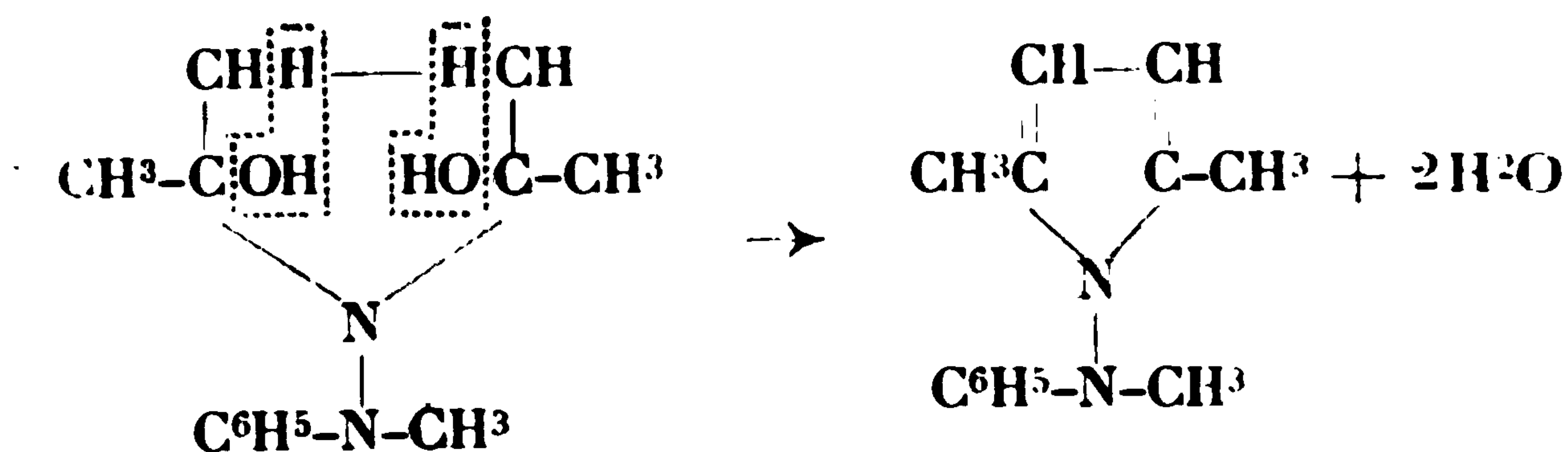
La semicarbazone de cette cétone étant beaucoup moins soluble que celle de l'isobutylidène acétone et se formant en tout cas avec plus de facilité et plus de netteté, cet auteur l'aurait alors considérée, malgré sa faible quantité, comme étant l'unique produit de la condensation avec la semicarbazide et il aurait laissé dans les eaux-mères la véritable semicarbazone de l'isobutylidène acétone, semicarbazone qui, nous l'avons dit plus haut, reste très facilement en solution quand on n'opère pas sur une isobutylidène acétone préalablement soumise à l'action de l'acide sulfurique étendu bouillant.

La preuve que nous cherchions peut donc être considérée comme acquise mais elle reste entachée. du point de vue quantitatif, de l'insuffisance du rendement en méthyl-2-hexanol-2-one-5 formée lors de la condensation magnésienne.

Dans l'espoir d'obtenir des rendements meilleurs nous avons songé à bloquer par la méthylphénylhydrazine l'un des groupe-

ments carbonyle de l'acétonylacétone, opération que Diels et Johlin (9) appliquèrent avec succès au diacétyle.

Mais, au contact de l'acétonylacétone, ce réactif conduit à un corps bouillant sans décomposition à 115-116° sous 17 mm., lequel ne réagit ni sur l'hydroxylamine, ni sur la semicarbazide, ni sur les organo-magnésiens. Il est entraînable par la vapeur d'eau et n'est pas décomposé par l'acide chlorhydrique ($d = 1,10$). Bref on n'a pas affaire à la monophénylhydrazone désirée mais au *N-méthyl-anilino-diméthylpyrrol :*



résultat qui confirme ceux qu'a obtenus M. Blaise (10) dans des cas analogues mais qui perd de son intérêt au point de vue auquel nous nous étions placés.

Nous avons donc dû abandonner l'espoir d'arriver de cette manière à une synthèse satisfaisante de la méthyl-2-hexène-2-one-5 et par suite nos conclusions n'auront leur pleine valeur que du jour où cette dernière cétone aura été obtenue en quantité suffisante pour qu'on puisse connaître exactement quelles sont ses propriétés et celles de ses dérivés.

Indépendamment de cette considération, un point de notre travail reste encore obscur, à savoir que nous ne pouvons donner la raison pour laquelle l'isobutylidène acétone préalablement bouillie avec des acides (ou des alcalis) dilués donne une semicarbazone aisément cristallisable et fondant à 126° alors qu'une isobutylidène qui n'a pas subi ce traitement ne donne que des composés restant en solution dans l'eau.

Peut-être s'agit-il de la présence d'un énol qui modifierait le mode d'action de la semicarbazide? C'est là une hypothèse que nous nous proposons de vérifier.

Nous ajouterons enfin qu'il nous a été impossible, à partir de l'isobutylidène acétone (modifiée ou non par l'action des acides) de mettre en évidence l'existence de deux stéréoisomères genre maléique et fumarique comparables à ceux que nous avons isolés à partir de l'éthyléthylidène — et de la propylpropylidène acétones. Ces deux stéréoisomères doivent cependant exister et c'est évidemment à leur présence qu'on doit attribuer d'une part le point d'ébullition peu précis de l'isobutylidène acétone et d'autre part la formation de dépôts plus ou moins gluants dans l'action de la semicarbazide sur cette cétone, dépôts qui ne se prêtent à aucune séparation par voie de cristallisation.

(9) Diels et Johlin, *D. ch. G.*, 1922, t. 44, p. 403.
(10) Blaise, *C. R.*, 1920, t. 171, p. 34.

II. *Semicarbazone de l'isoamylidène acétone.*

Léser (11) a signalé que l'isoamylidène-acétone $(CH^3)^2=CH-CH^2-CH=CH-CO-CH^3$ provenant de la condensation de l'isovaléral avec l'acétone ordinaire fournit, au contact de la semicarbazide, deux semicarbazones isomères fondant l'une à 114° et l'autre à 100°.

Postérieurement, Tiemann et Tigges (12) nièrent l'existence de ce deuxième dérivé.

Etant donné, d'après ce que nous avons vu plus haut, qu'une ébullition préalable de l'isobutylidène acétone avec l'acide sulfurique à 20 0/0 exerce une influence favorable sur l'action ultérieure de la semicarbazide, nous avons pensé qu'un traitement du même genre favoriserait également la formation de la ou des semicarbazones de l'isoamylidène acétone.

Cette dernière cétone — que nous avons préparée soit en condensant brutalement l'isovaléral avec l'acétone ordinaire comme l'avait fait Léser, soit en déshydratant le cétol correspondant selon le procédé de MM. Grignard et Dubien (*loc. cit.*) — fut donc portée à l'ébullition pendant quelques minutes avec 15 ou 20 fois son poids d'acide sulfurique à 20 0/0 puis entraînée par la vapeur d'eau, distillée (Eb. 62-66° sous 11 mm.) et finalement traitée en milieu hydroalcoolique par un très léger excès (1/10 en plus de la quantité théorique) de semicarbazide libre.

Toute la masse étant abandonnée à la température de la chambre il se dépose peu à peu une faible quantité d'hydrazodicarbonamide qu'on filtre. L'addition d'eau dans le filtrat précipite une masse cristalline qu'on essore et dont le séchage est assez lent. Quand cette masse est suffisamment sèche on la reprend par du pétrole (Eb. = 60-80°) bouillant et en fractionnant la cristallisation, on obtient en définitive deux dépôts fondant l'un à 100° et l'autre à 113-114°. Ce dernier, maintenu pendant 24 heures à l'étuve à la température de 90-100°, élève son point de fusion jusqu'à 118-120°, fait qui avait échappé à Léser ainsi qu'à Tiemann et Tiggès. Cette réserve faite il n'en est pas moins vrai que nos observations confirment celles de Léser en ce qui concerne l'existence de deux semicarbazones isomères correspondant à l'isoamylidène acétone.

On peut évidemment se demander quelle est la nature de leur isomérie. Nous n'avons pas, jusqu'à présent, cherché à résoudre cette question et nous terminerons ce mémoire par quelques remarques concernant la *semicarbazido-semicarbazone de l'isoamylidène-acétone* :



Tiemann et Tiggès (*loc. cit.*) obtinrent ce dernier composé sous forme d'un corps peu soluble dans l'alcool et fondant à 182° après recristallisation dans ce dissolvant.

(11) LÉSER, *Bull. Soc. chim.*, 1897, t. 17, p. 108.
(12) TIEMANN et TIGGÈS, *D. ch. G.*, 1900, t. 33, p. 562.

D'un autre côté, Rupe et Hinterlach (13) disent avoir obtenu le même dérivé sous forme d'aiguilles fondant à 157° après plusieurs cristallisations dans l'alcool absolu.

Des points de fusion aussi différents pour un soi-disant même corps avaient de quoi surprendre. Pour savoir à quoi nous en tenir, nous avons traité, en solution hydro-alcoolique et à la température de la chambre, de l'isoamylidène acétone (préalablement bouillie avec de l'acide sulfurique étendu) par une quantité de semicarbazide libre double de celle qui est théoriquement nécessaire pour la formation de la semicarbazone normale.

Après deux ou trois jours de repos, le dépôt solide formé fut redissous dans un volume important d'alcool absolu bouillant. Par refroidissement se déposèrent des cristaux qui, lorsqu'on les chauffe lentement, commencent à se décomposer vers 185° mais dont le point de fusion instantané, lorsqu'on les projette sur le bain de mercure, est situé vers 205°.

Ces cristaux possèdent la composition de la semicarbazido-semicarbazone attendue.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 46,2 ; H 0/0, 8,75. — Calculé pour $C^{10}H^{22}O^{2}N^{6}$ C 0/0, 46,5 ; H 0/0, 8,5.

Ce corps paraît donc identique à celui obtenu par Tiemann et Tiggès. Ces auteurs ayant, selon toute vraisemblance, déterminé le point de fusion par le procédé du tube capillaire qu'on chauffe lentement, se sont ainsi trouvés amenés à noter la température de décomposition mais non celle de la fusion proprement dite.

Par contre nous n'avons pu isoler un dérivé fondant à 157° correspondant à celui qu'ont décrit Rupe et Hinterlach.

(Laboratoire de Chimie générale
de la Faculté des Sciences de Lyon.)

N° 142. — La structure et la tautomérie de l'ortho-nitrobenzaldéhyde. L'intervention des groupements nitrés dans la méthode de Zéréwitinoff pour le dosage quantitatif de l'hydrogène actif ; par Henry GILMAN et Robert E. FOTHERGILL.

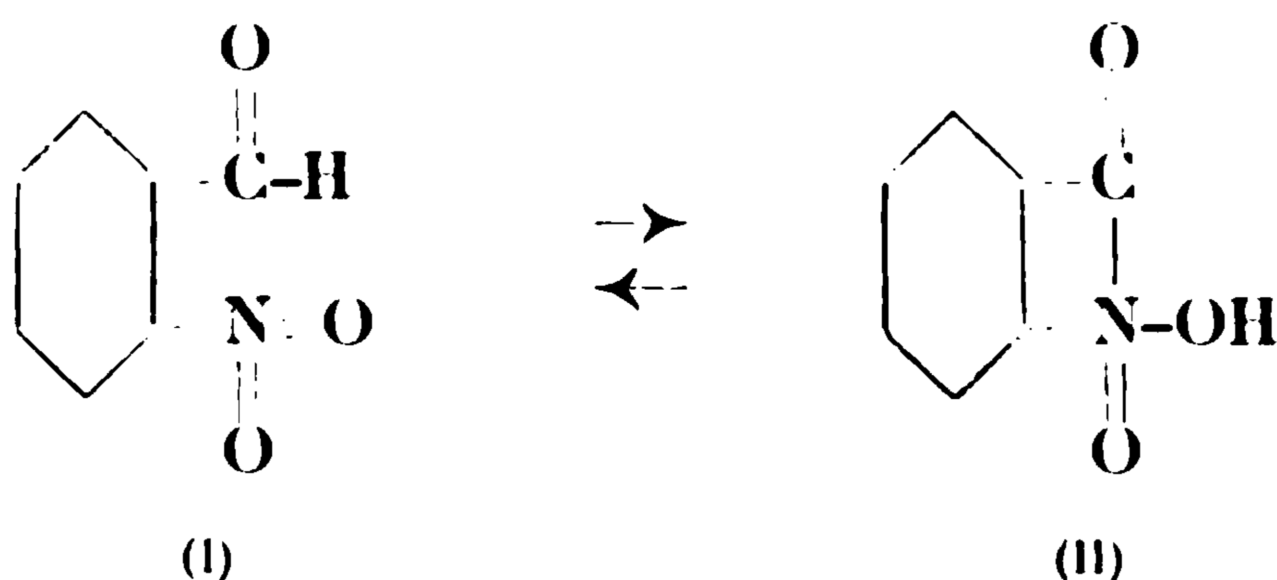
(20.6.1929.)

Introduction.

En relation avec une étude du mécanisme des réactions photochimiques de l'o-nitrobenzaldéhyde et de quelques-uns de ses produits de condensation, Tanesescu (1) a émis l'hypothèse que

(13) Rupe et Hinterlach, *D. ch. G.*, 1907, t. 40, p. 4767.
(1) Tanasescu, *Bull. Soc. chim.*, 1926, t. 39, p. 1443.

l'o-nitrobeuzaldéhyde est probablement un mélange en équilibre des formes suivantes :



Parmi les preuves données en faveur de la formule cyclique hydroxy (II), il y a la quantité de méthane dégagée lorsque l'on traite l'o-nitrobenzaldéhyde par l'iodure de méthylmagnésium suivant la méthode de Zéréwitinoff (2).

Récemment Gilman et Fothergill (3) ont attiré l'attention sur le fait que la méthode de Zéréwitinoff donne des résultats tout à fait inexacts dans l'étude des composés contenant un groupement nitré. Voici ce qu'ils ont exposé tout à fait définitivement dans leur mémoire : « Nous ne disons pas qu'une formule comme (II) est impossible. Si cette formule était la formule probable, elle devrait être appuyée sur d'autres preuves que celles fournies par la méthode de Zéréwitinoff ».

Nous avons établi aussi que c'était une circonstance heureuse (ou malheureuse) que le nitrobenzène ne montre qu'un « hydrogène actif » lorsqu'il est traité par l'iodure de *méthyl*magnésium. Nous avons montré ensuite, que si on emploie des halogénures d'alcoylmagnésium supérieurs (comme l'éthyl-, le propyl- et le butyl-), le nitrobenzène donne des valeurs qui sont nettement en excès sur un « hydrogène actif ».

Récemment, Tanasescu (4) a fait allusion à nos recherches (3) et a attiré l'attention sur les faits qu'il employait l'iodure de *méthyl*magnésium et que le méthane dégagé dans ses recherches ne contenait pas de composés non saturés. Aussi bien que nous comprenions ces diverses observations, il semble qu'il n'ait pas été tenu compte de l'action des groupements nitrés sur la méthode de Zéréwitinoff pour le dosage quantitatif de « l'hydrogène actif ». Ceci a suggéré de nouvelles recherches dont les résultats sont donnés ici.

(2) Zéréwitinoff, *D. ch. G.*, 1907, t. **40**, p. 2023, et de nombreux mémoires ulturieurs. Une référence très récente est le *Z. anal. Chem.*, 1926, t. **68**, p. 321-327. Voir aussi Chugaev, *D. ch. G.*, 1902, t. **35**, p. 3912, pour un travail expérimental antérieur sur la même méthode.

(3) Gilman et Fothergill, *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, t. **49**, p. 2815. Voir aussi un mémoire ultérieur sur le même sujet de Gilman et Fothergill, *ibid.*, 1928, t. **50**, p. 867.

(4) Tanasescu, *Bull.Soc. chim.*, 1928, t. **43**, p. 1117.

Nous avons établi définitivement les faits suivants : 1° Le nitrobenzène et l'iodure de *méthyl*magnésium ne donnent pas seulement un équivalent mais plus d'un équivalent d'hydrogène actif ; 2° la quantité de gaz dégagé (et, par conséquent, le nombre « d'hydrogènes actifs » déterminés) varie avec le temps de chauffage ; 3° les résultats sont irréguliers ; 4° des valeurs plus élevées sont obtenues lorsqu'on emploie l'éther *n*-butylique ou la pyridine comme solvant ; 5° des composés non saturés (pour un faible volume) sont réellement présents dans les gaz dégagés (5), même lorsqu'on emploie l'iodure de *méthyl*magnésium. Enfin nous avons montré sans équivoque que des gaz se dégagent lorsque l'on traite des composés nitrés ne *contenant pas d'hydrogène* par l'iodure de méthylmaguésium. *Si un composé ne renferme pas d'hydrogène, il ne peut certainement pas contenir d'hydrogène actif* et par suite le gaz qui se dégage d'un tel composé nitré provient en grande partie du groupement nitré.

Pour ces diverses raisons, nous sommes amenés à la conclusion que le groupement nitré intervient dans la méthode de Zéréwitinoff pour le dosage quantitatif de l'hydrogène actif.

Une fois de plus, toutefois, nous voudrions insister sur le point que tout cela ne prouve pas nécessairement que la formule hydroxy-cyclique (II) de Tanasescu est incorrecte. Ce que nous disons est ceci : si cette formule existait, elle devrait être basée sur des preuves autres que celles données par la méthode de Zérévitinoff.

Partie expérimentale.

Les différentes déterminations ont été faites suivant les mêmes procédés que ceux employés dans nos recherches précédentes (3) avec cette seule différence que les mélanges en réaction ont été chauffés à 70° pendant des laps de temps variables.

Le nitrobenzène et l'*o*-nitrotoluène ont été redistillés avant d'être employés. Les autres réactifs étaient aussi purs et secs.

L'éther butylique *n* et la pyridine ont été, naturellement, soigneusement purifiés avant l'usage. Le tableau I et les notes qui l'accompagnent contiennent les résultats de toutes les expériences.

Les auteurs remercient M. E. B. Towne qui leur a préparé le dinitro-tétrachlorobenzène.

(5) Ceci n'est pas inattendu à la suite d'une étude récente de Gilman et Fothergill, *J. Am. chem. Soc.*, 1928, t. 50, p. 3334, sur quelques réactions secondaires dans la préparation des halogénures d'alcoylmagnésiums. Voir aussi. Gilman et Mc Cracken, *Ibid.*, 1929, t. 51, p. 821, pour une étude de la réaction entre les composés nitrés aromatiques et les halogénures organomagnésiens.

TABLEAU I.

N°	Composé	Gr.	Solvant	Temps (en heures) de chauffage à 70°	Volume de gaz à 0°,760mm	Nombre d'équivalents
1	Nitrobenzène........	0,2281	Ether butylique *n*	0,75	46,8	1,13
2	—	0,1939	— —	0,5	45,0	1,28
3	—	0,2476	— —	0,5	53,2	1,19
4	— (*a*)	0,1998	— —	2,25	57,1	1,57
5	— (*b*)	1,0021	— —	1,5	259,3	1,42
6	— (*c*)......	0,2188	Pyridine	0,0	59,6	1,49
7	*o*-Nitrotoluène..	0,1613	Ether butylique *n*	1,5	36,0	1,36
8	—	0,2190	— —	0,5	42,8	1,20
9	Dinitro-3-5-tétrachloro-1-2-4-6-benzène...	0,2962	— —	1,5	42,4	1,96
10	Dinitro-3-5-tétrachloro-1-2-4-6-benzène (*d*).	0,3004	— —	1,0	49,3	2,24
11	CCl^3NO^2 (*e*) Trichloronltrométhane.....	0,2359	— —	0,25	13,8	0,43
12	Tribromonitrométhane (*f*) CBr^3NO^2..	0,2698	— —	2,5	19,2	0,95

Notes accompagnant le tableau I :

(*a*) Dans cette expérience entre le nitrobenzène et l'iodure de méthylmagnésium lorsque le mélange a été chauffé de nouveau pendant 1 h. 1/2 (ce qui fait une durée de chauffage de 3 h.,75), le volume de gaz passe de 57^{cc},1 à 60 cc. Ce dernier volume est équivalent à 1,64 « hydrogène actif ».

(*b*) Cette détermination a été faite sur une large échelle pour pouvoir analyser les gaz dégagés. La solution d'iodure de méthylmagnésium a été ajoutée à l'aide d'un entonnoir à décantation au nitrobenzène dissous dans l'éther butylique *n* et placé dans une fiole de 70 cc. Le gaz dégagé traverse un tube desséchant à chlorure de calcium et est recueilli dans un large eudiomètre sur une cuve à eau. Le gaz recueilli contient 0,94 0/0 d'éthylène (ou de gaz non saturé) dosé par absorption dans l'eau de brome suivi d'un lavage avec de la soude à 30 0/0. Après la séparation des gaz non saturés, on fait passer le résidu sur du noir de palladium chauffé à 100° pour rechercher l'hydrogène.

La quantité d'hydrogène trouvée était insignifiante. La combustion finale des gaz restants par la méthode d'explosion indique que l'hydrocarbure présent n'est pas du méthane pur attendu que le rapport de la contraction à l'anhydride carbonique est plus grand que 2.

(*c*) La pyridine ne donne pas des résultats entièrement satisfaisants comme solvant pour les composés nitrés dans la méthode de Zéréwitiuoff. Il y a pour cela deux raisons. 1° La réaction de l'iodure de méthylmagnésium avec les composés nitrés est lente. 2° Il y a un dégagement lent de gaz provenant du composé d'addition de la pyridine avec le réactif de Grignard de sorte qu'il est difficile de lire le volume de gaz du composé nitré avec un degré suffisant d'exactitude. Le volume donné dans le tableau I est celui obtenu au bout de 10 minutes à la température ordinaire ; et durant les 10 minutes suivantes, il s'est dégagé $7^{cc},7$ de gaz.

(*d*) Les gaz dégagés dans ce cas ne contiennent apparemment que très peu, si ce n'est pas du tout, de chlorure de méthyle. Il est intéressant, en rapport avec ceci, de se rapporter à quelques recherches identiques de Gilman, Fothergill et Towne (*J. Am. Chem. Soc.*, t. **51**, 1929). Ils ont trouvé que l'iodure de méthylmagnésium dégageait des gaz lorsqu'on le traitait par le tétranitrométhane $C(NO^2)^4$ et par le pentabromonitrobenzène $C^6Br^5NO^2$. De plus, ils n'ont obtenu aucun gaz avec le pentabromobenzène C^6HBr^5.

Le dinitro-3.5-tétrachloro-1.2.4.6-benzène employé dans cette expérience a été préparé au moyen des réactions suivantes. La trichloroanilinc a été d'abord diazotée, puis traitée par le chlorure cuivreux pour obtenir le tétrachloro-1.2.4.6-benzène. Puis ce tétrachlorobenzène a été nitré pour donner le dinitro-3.5-tétrachloro-1.2.4.6-benzène qui fond à 161-163°.

(*e*) Dans cette expérience, l'iodure de méthylmagnésium a été préparé dans l'éther isoamylique. Dans toutes les autres expériences décrites dans ce mémoire, l'iodure de méthylmagnésium a été préparé dans l'éther butylique *n*.

Après 0 h.,25 de chauffage à 70°, le mélange en réaction a été abandonné à la température ordinaire pendant 15 heures, et le volume de gaz a augmenté de $16^{cc},5$. Ceci est équivalent à 0,51 « hydrogène actif ».

(*f*) On a recherché dans ce gaz le bromure de méthyle et on en a trouvé une petite quantité. (Voir note (*d*) de ce tableau où l'attention est attirée sur le dégagement de gaz du tétranitrométhane $C(NO^2)^4$, un composé qui ne contient ni hydrogène ni halogène.

Résumé.

Il a été montré définitivement que lorsque l'iodure de méthylmagnésium est traité par des composés nitrés dans la méthode de Zéréwitinoff, il se dégage des gaz d'une façon irrégulière. Le dégagement de tels gaz (une petite partie desquels n'est pas saturée) montre que les composés nitrés interviennent dans la méthode de Zéréwitinoff.

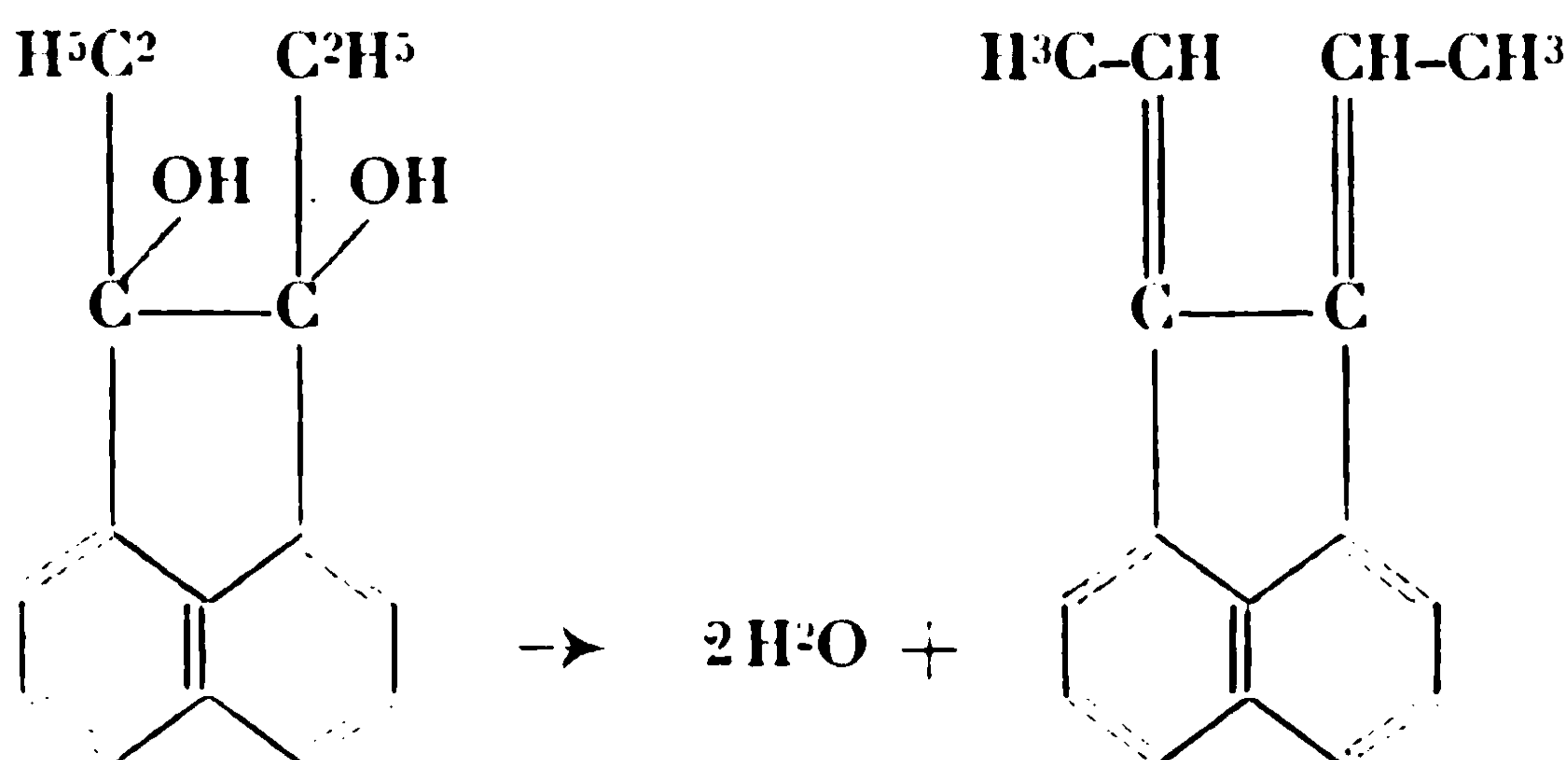
Les gaz sont dûs au groupement nitré et non à de l'hydrogène actif présent dans la molécule puisque ces gaz se dégagent avec des composés nitrés qui ne contiennent pas d'hydrogène.

(Ames, Iowa, U. S. A.)

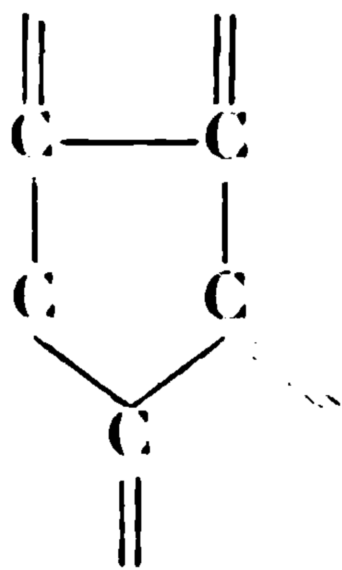
N° 143. — Une nouvelle classe de carbures colorés; par Nicolas MAXIM.

(14.9.1929.)

Dans un mémoire précédent (1), nous avons montré que le diéthyl-9.10-acénaphtèneglycol donne, par déshydratation un carbure orangé, le diéthylidène-9.10-acénaphtène :



Le diéthyl-9.10-acénaphtèneglycol a été obtenu en faisant réagir le bromure d'éthylmagnésium sur l'acénaphtènequinone. Nous avons expliqué la couleur du carbure par la présence du chromogène :



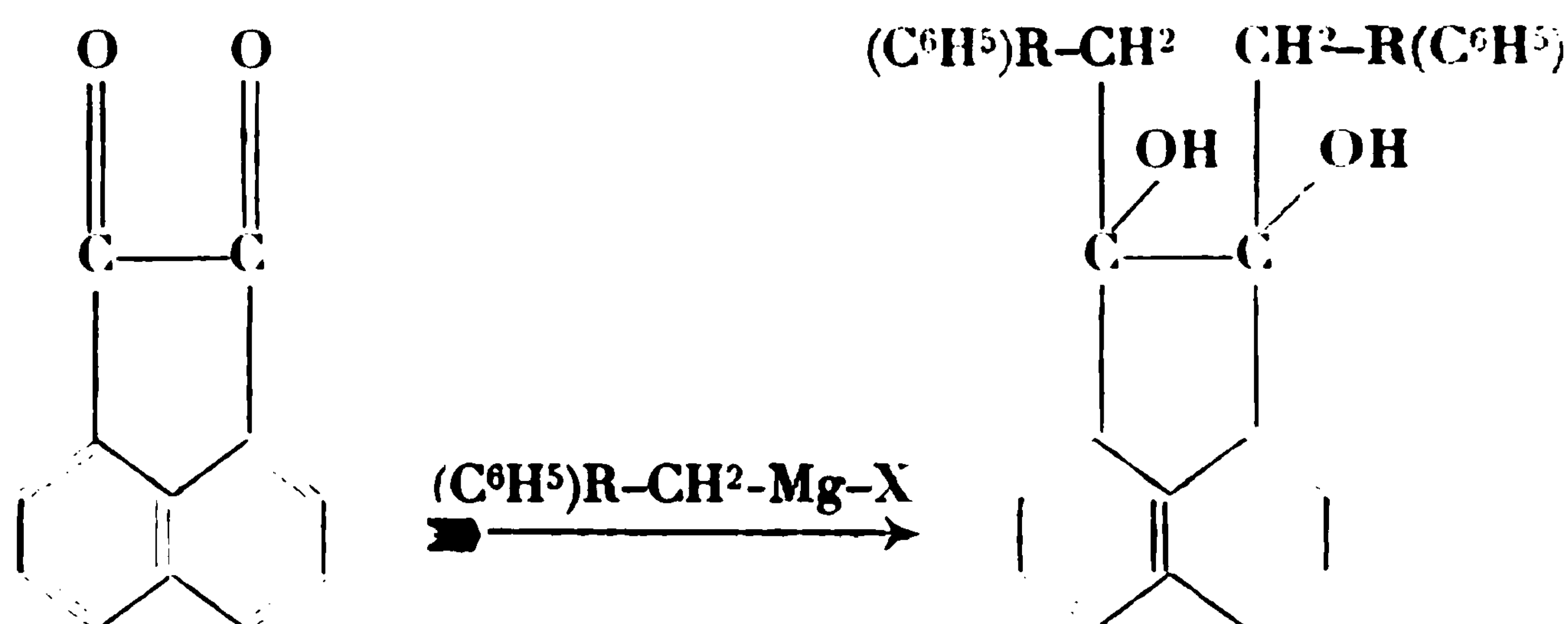
Ce noyau est un chromogène puissant, puisque tous les atomes de carbone possèdent de doubles liaisons chromophoriques.

En poursuivant nos études de déshydratation sur d'autres glycols bitertiaires acénaphténiques, nous avons trouvé d'autres carbures colorés, possédant le même chromogène.

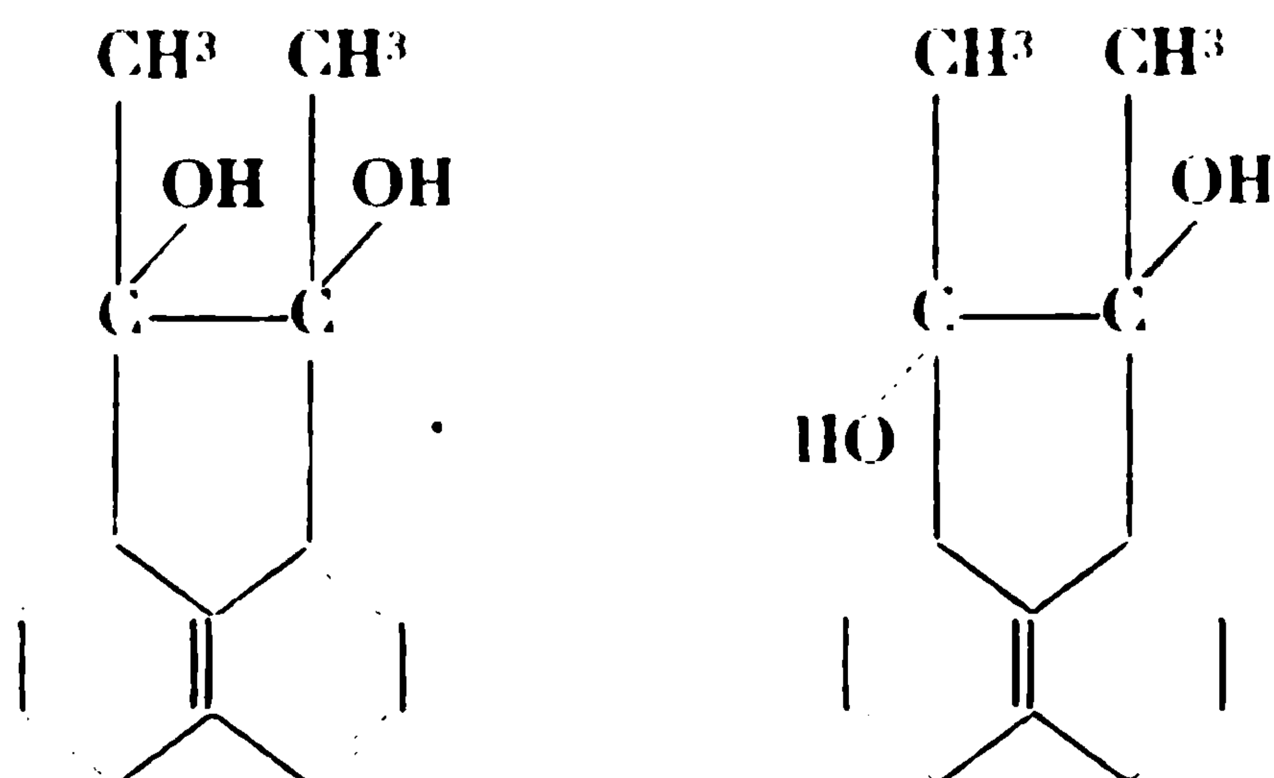
Dans le présent mémoire, nous allons exposer la préparation de ces glycols acénaphténiques et leur transformation en carbures colorés, par déshydratation au moyen de l'acide acétique cristallisable et de quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré.

Les pinacones (glycols bitertiaires) acénaphténiques ont été obtenues en faisant réagir les composés organomagnésiens mixtes sur l'acénaphtènequinone, conformément au schéma :

(1) N. Maxim, *Bull. Soc. chim.* (4), 1928, t. 43, p. 769.



Les deux groupements CO se transforment, à la fois, en groupement alcool tertiaire. On obtient presque toujours un seul corps (la pinacone correspondante). C'est ce que nous avons constaté dans le cas de l'iodure de propyl-, du bromure d'isobutyl-, du bromure d'isoamyl- et du chlorure de benzyl-magnésium. Seul dans le cas de l'iodure de méthylmagnésium, nous avons obtenu deux corps différents, l'un fondant à 158°, l'autre à 184°. Ces deux corps sont isomères géométriques, correspondant aux deux formules suivantes :

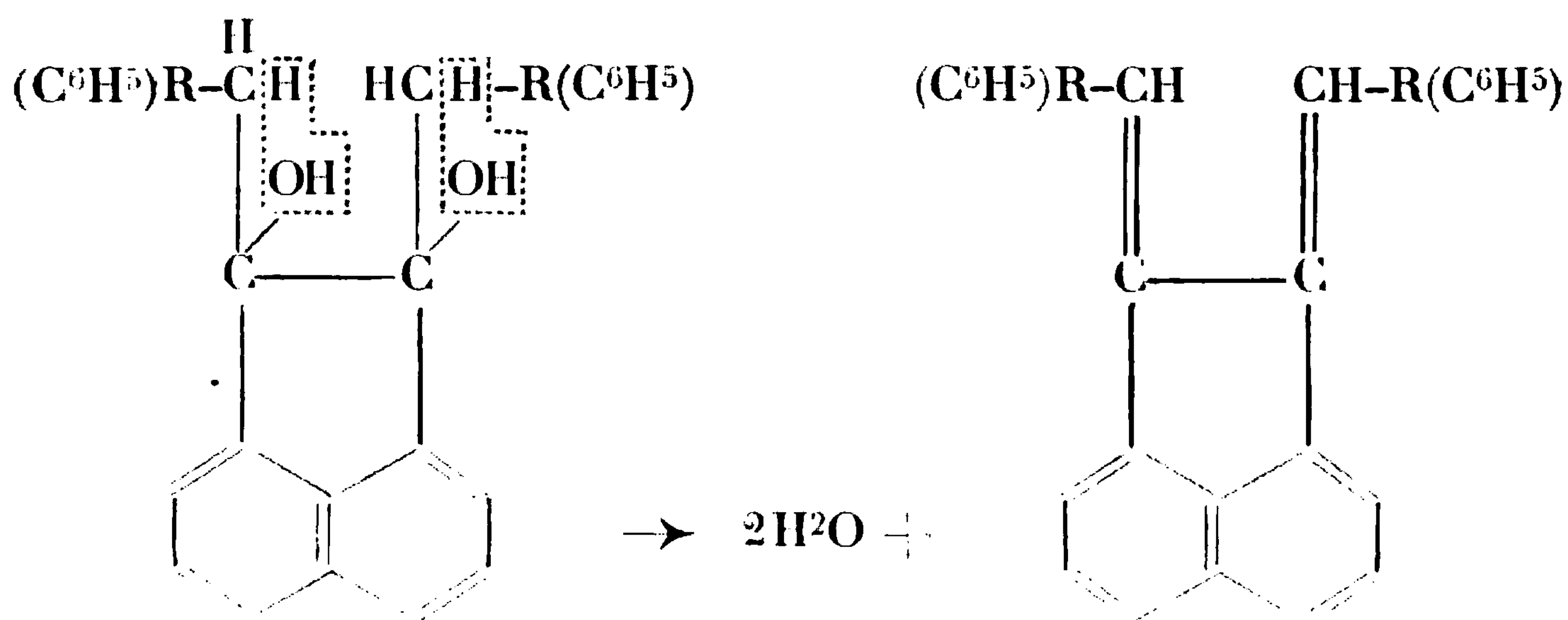


Diméthyl-9.10-acénaphtèneglycol.

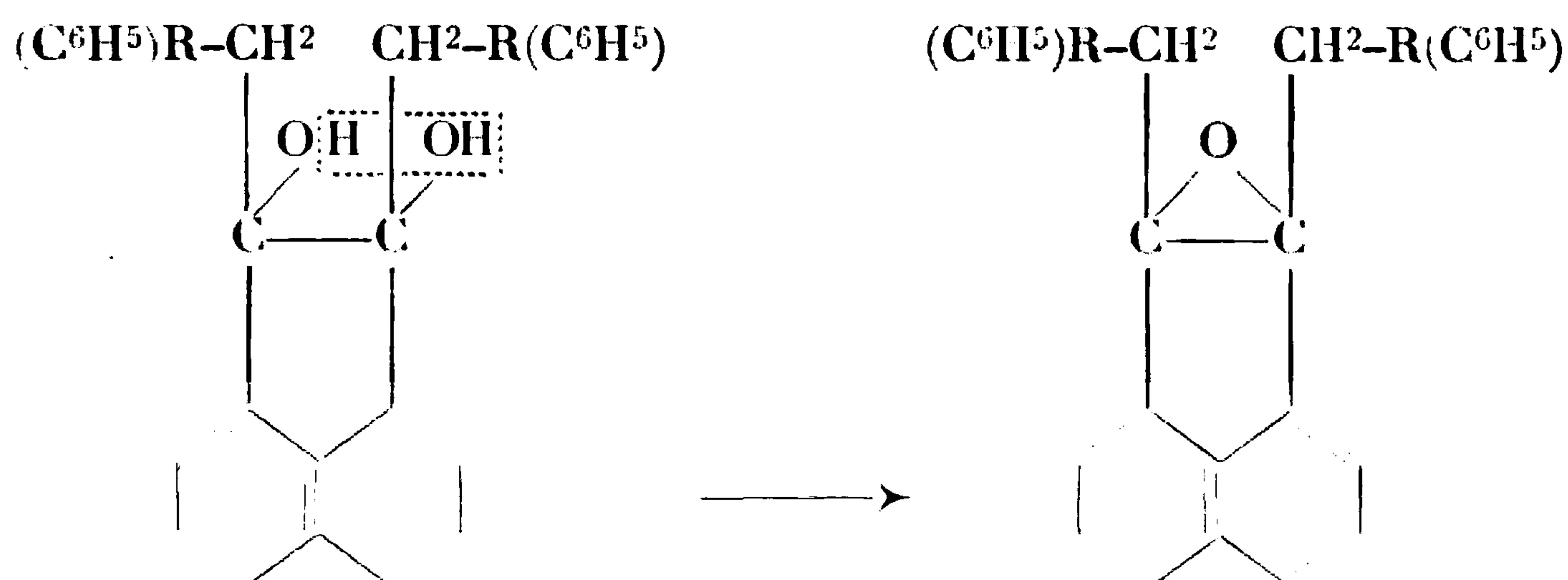
Forme *cis*. Forme *trans*.

L'un des deux corps, probablement celui fondant à 158°, est l'isomère *cis*, l'autre l'isomère *trans*.

Toutes les pinacones acénaphténiques ainsi obtenues donnent, par déshydratation, des composés bruts de couleur orangée, ou jaune-orangé. Quelques-uns sont solides (R=H, CH^3, C^2H^5, $C^6H^5.CH^2$), d'autres sont liquides (R = isopropyl, isobutyl). Dans le premier cas, en faisant recristalliser le produit brut deux fois dans l'alcool absolu, on obtient des fins cristaux orangés. Dans le deuxième cas, en faisant deux distillations successives, on peut isoler un liquide rouge-orangé. L'analyse de ces corps colorés montre que ce sont des carbures diéthyléniques résultant de l'élimination de deux molécules d'eau entre les deux oxhydryles et les hydrogènes voisins, comme le montre le schéma :

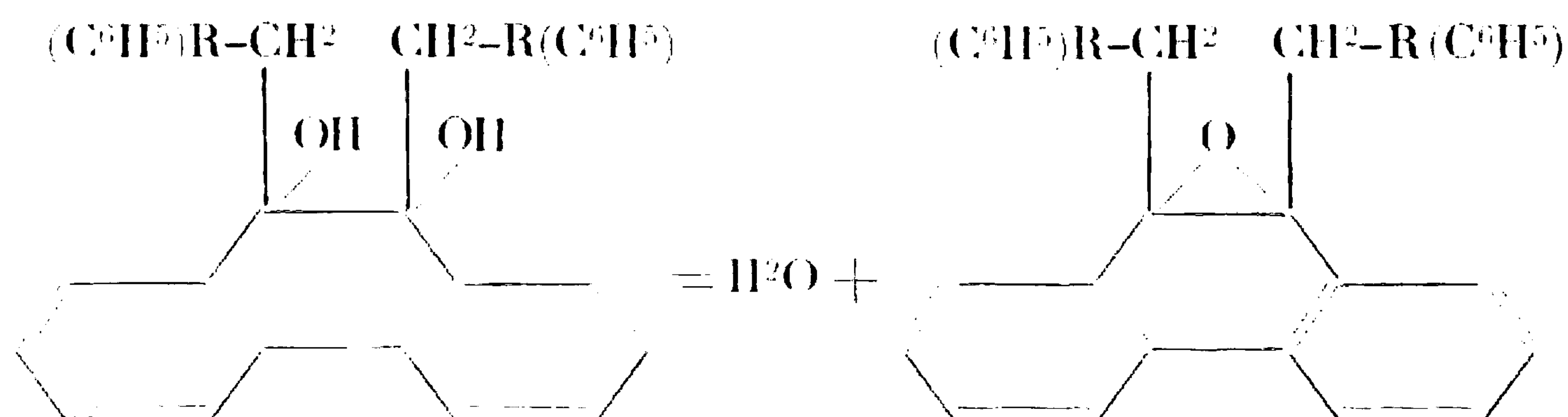


Certainement il y a dans les produits bruts de faibles quantités de composés résultant de l'élimination d'une seule molécule d'eau entre les deux oxydryles (α-pinacolines), conformément au schéma :



L'analyse du produit brut de déshydratation correspond, en effet, à un mélange de carbure diéthylénique en grande proportion, et de composé résultant de l'élimination d'une seule molécule d'eau. Nous avons employé tous les moyens pour isoler de tels produits monodéshydratés, mais cela nous a été absolument impossible.

La formation d'α-pinacolines a été observée par Zinke et Trop (2), dans la série des glycols bitertiaires phénanthréniques, qui donnent par déshydratatiou exclusivement des α-pinacolines, conformément à l'équation :

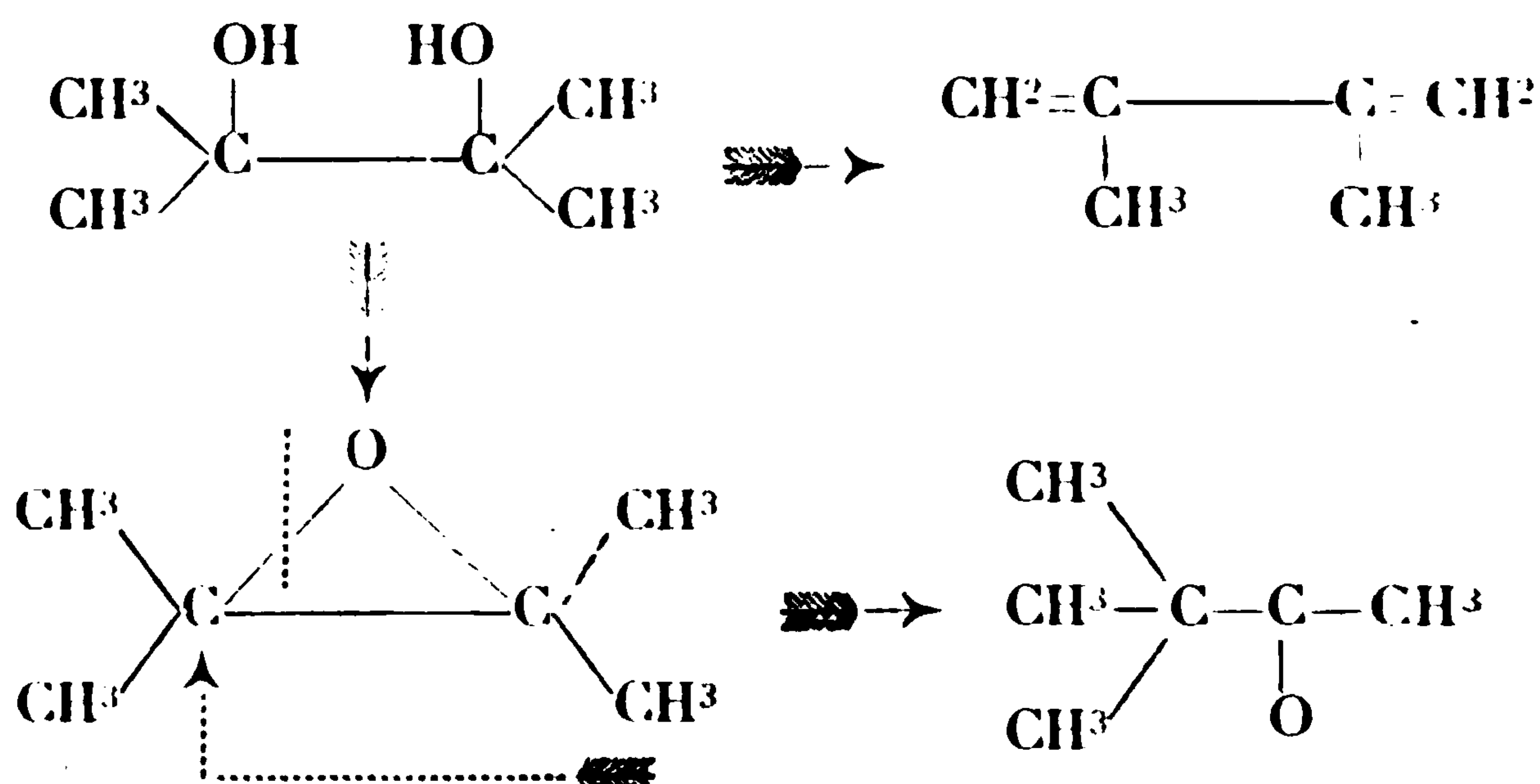


La formation de carbures colorés diéthyléniques n'a pas été observée par Zinke et Trop dans cette série.

En général, on sait que les pinacones acycliques donnent par déshydratation un mélange de carbure diéthylénique et de β-pinacoline, qui résulte de la transposition de l'α-pinacoline formée au

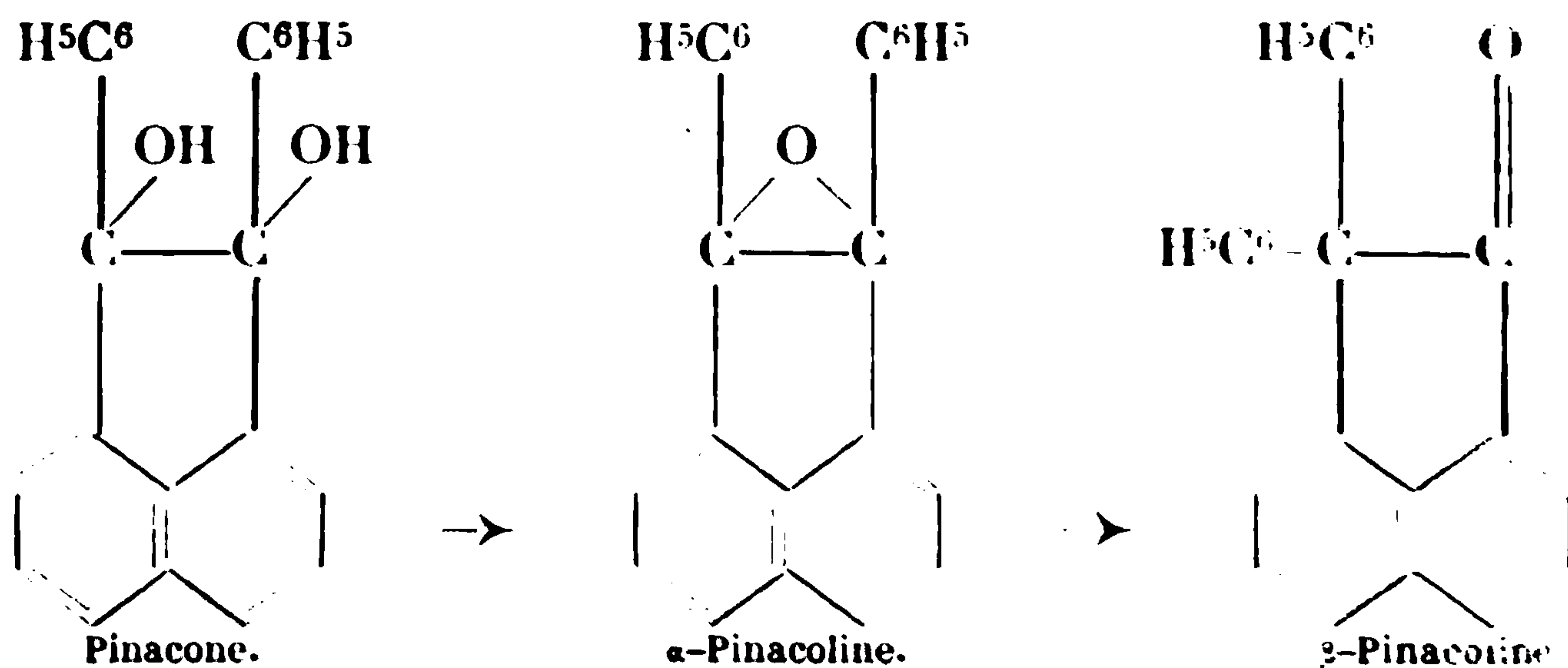
(2) ZINKE u. TROP, *Lieb. Ann.*, t. **362**, p. 242.

commencement :



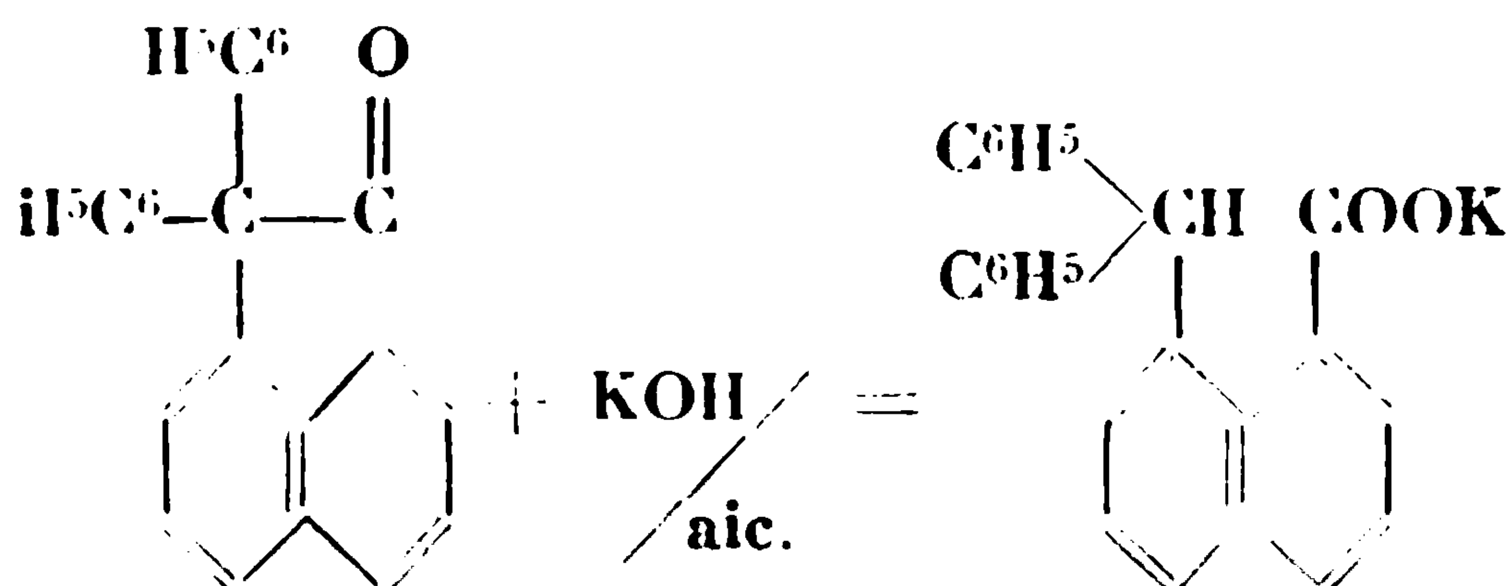
Dans les produits bruts de déshydratation des pinacones acénaphténiques, nous n'avons pas pu mettre en évidence la présence d'une β-pinacoline, car, par saponification avec de la potasse alcoolique, nous n'avons rien obtenu. Il s'ensuit, que si, dans les produits bruts de déshydratation, il y a un composé résultant de l'élimination d'une seule molécule d'eau, ce ne peut être qu'une α-pinacoline. Mais on ne peut pas tirer une conclusion valable, puisque le défaut de l'analyse des produits bruts peut être aussi attribué à une impureté quelconque. En tout cas, il n'y a pas de trace de β-pinacoline dans les produits de déshydratation, car la présence d'un tel composé. peut être facilement mise en évidence, par la formation d'une semicarbazone, oxime, ou phénylhydrazone. ou au moyen de la saponification avec de la potasse alcoolique.

Le diphényl-9.10-acénaphtèneglycol, préparé par Beschke (3), donne exclusivement une β-pinacoline. L'élimination de l'eau se fait ici entre les deux oxhydryles, car les atomes de carbone voisins ne possèdent pas d'hydrogène. La formation d'un carbure coloré diéthylénique n'est pas possible dans ce cas. Il y a d'abord formation d'une α-pinacoline, qui passe, par transposition pinacolique, en β-pinacoline :

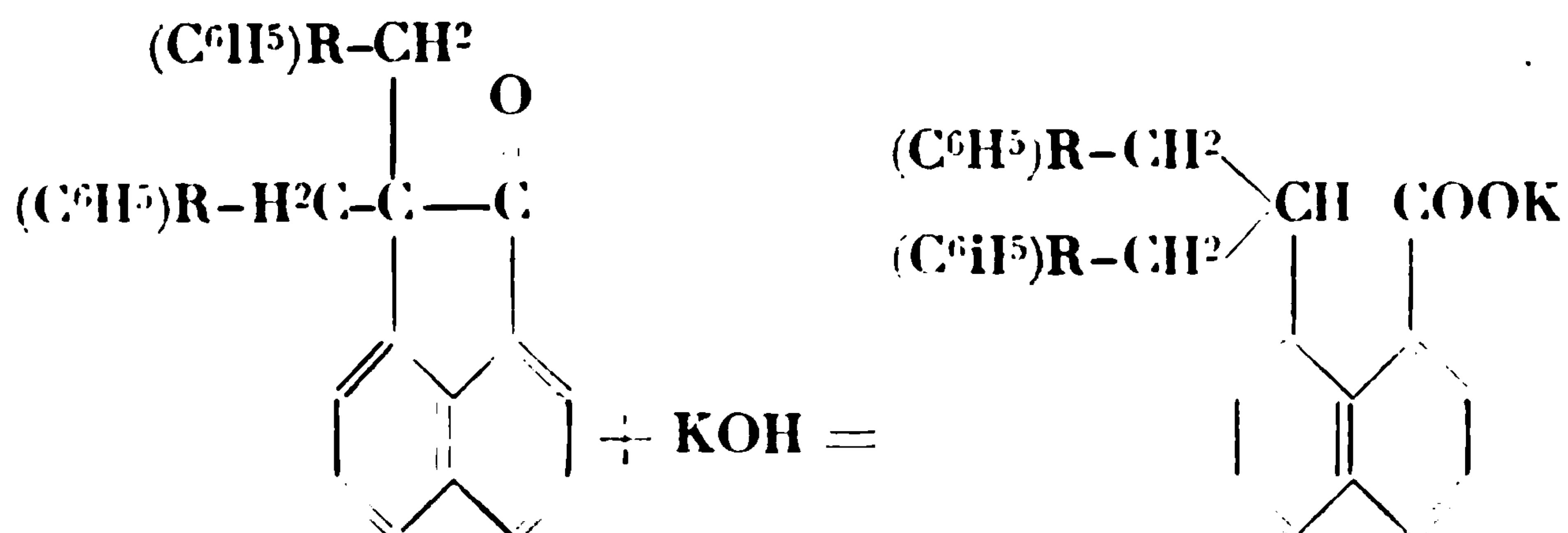


La présence de la β-pinacoline dans ce cas a été mise en évidence par saponification avec de la potasse alcoolique. On a obtenu un acide, par l'ouverture du cycle pentaatomique :

(3) BESCHKE, *Centralblatt*, 1909, t. 2, p. 2011.

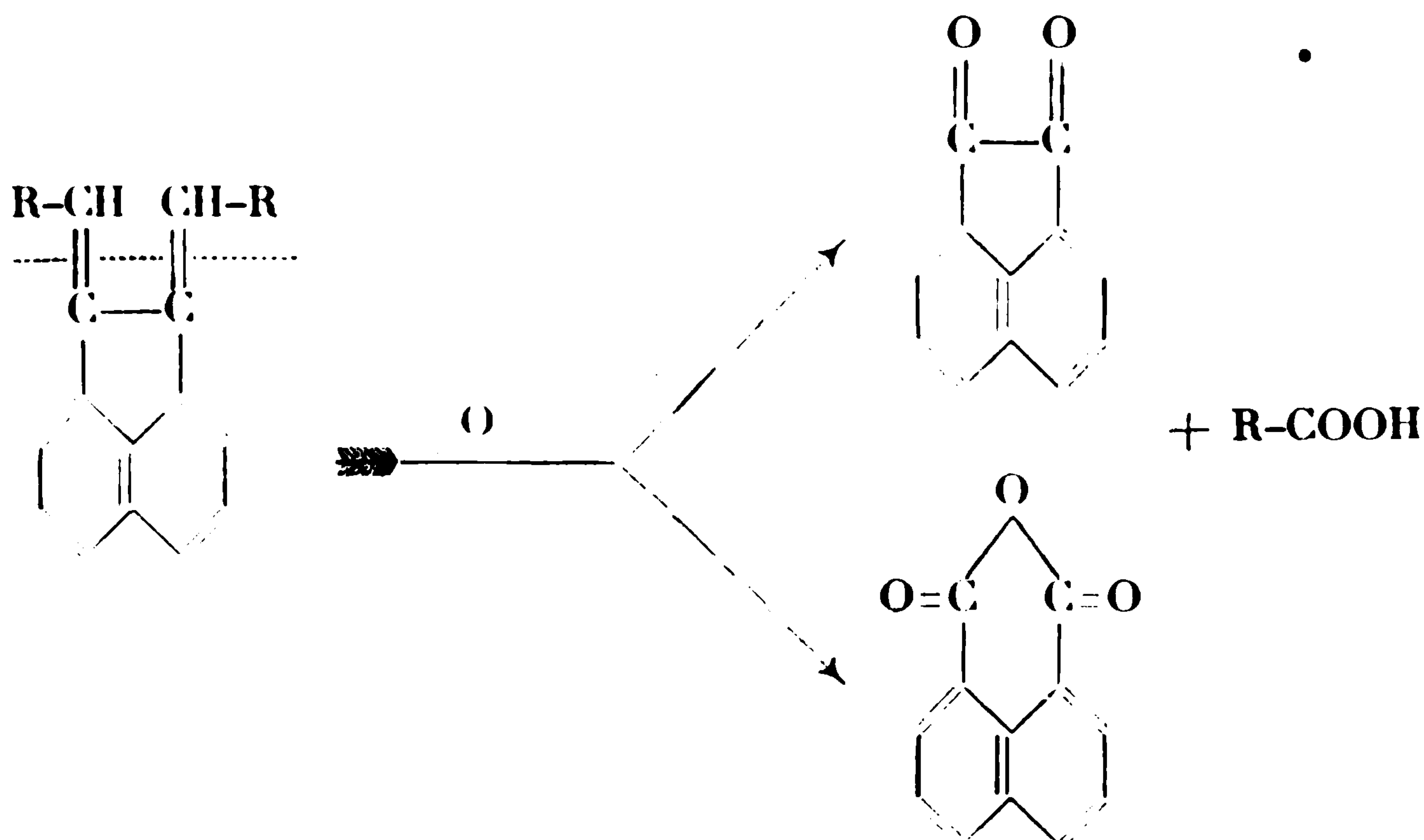


Si dans les produits bruts de déshydratation des pinacones étudiées par nous, était une petite quantité de β-pinacoline, on aurait obtenu, par saponification avec de la potasse alcoolique, un acide conformément à l'équation :



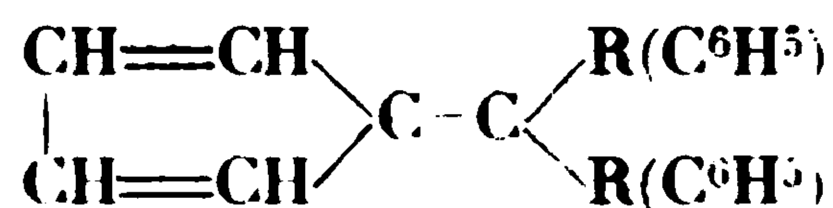
Or, les recherches faites par nous, nous ont montré que par saponification avec de la potasse alcoolique, ou avec de la potasse aqueuse, on n'obtient absolument rien.

En résumé, par la déshydration des pinacones acénaphténiques, nous avons obtenu exclusivement des carbures colorés, très intéressants au point de vue scientifique. La constitution de ces carbures colorés a été établie par oxydation au mélange chromique (bichromate de sodium et acide acétique cristallisable), ou avec le permanganate de potassium en milieu alcalin. Les deux doubles liaisons sont détruites et on obtient presque toujours un mélange d'acénaphtène-quinone et d'anhydride naphtalique :



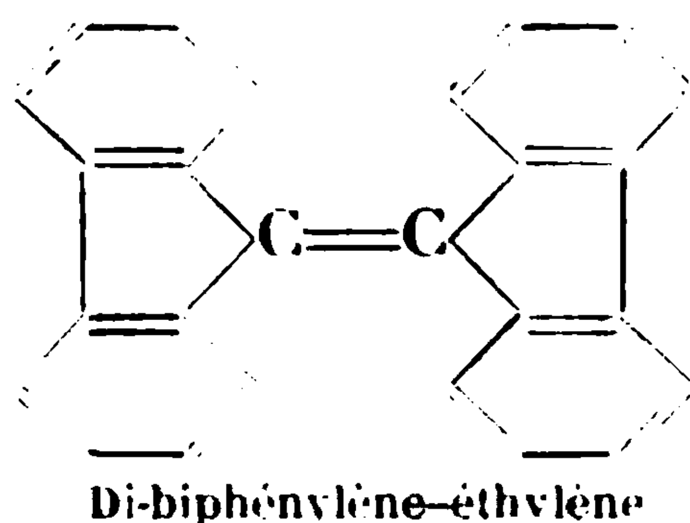
Tous les carbures colorés obtenus par nous, contiennent le chromogène que nous avons indiqué au commencement de ce mémoire. L'existence de ces carbures colorés est une nouvelle preuve en faveur de la théorie de Witt, qui explique la couleur des composés organiques par la présence d'un chromogène ou d'un chromophore indépendant.

On connaît d'autres carbures colorés, parmi lesquels les plus connus sont les fulvènes, découverts par J. Thiele (4), de formule générale :

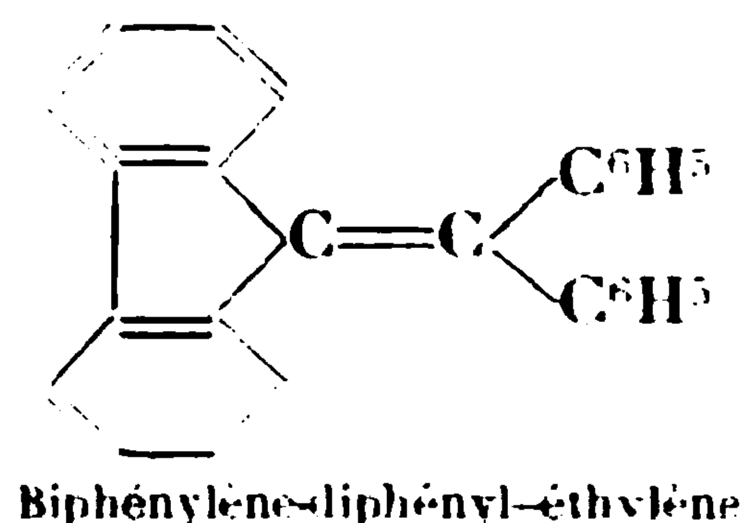


Le noyau chromogénique contient ici aussi des atomes de carbone possédant tous des doubles liaisons chromophoriques.

Intéressants sont aussi les carbures colorés de Graebe (5), Klinges et Lonnes (6), qui ont le même chromogène que les fulvènes de J. Thiele.



Di-biphénylène-éthylène



Biphénylène-diphényl-éthylène

Tous ces carbures colorés sont jaunes, orangés, ou rouges. La nuance de la couleur dépend de la nature des radicaux fixés sur le noyau chromogénique.

Partie expérimentale.

1. *Préparation du diméthyl-9.10-acénaphtèneglycol.* — On fait d'abord le composé organomagnésien à partir de : 8 gr. de magnésium, 50 gr. d'iodure de méthyle et 100 gr. d'éther. On ajoute ensuite en petites portions, 15 gr. d'acénaphtènequinone. La réaction est très énergique et la solution devient rouge foncé. On chauffe le ballon pendant 4 h. au B.-M. Le complexe magnésien se précipite et forme un dépôt brun au fond du ballon. Après 12 heures de repos, on le décompose au moyen de l'acide sulfurique 20 0/0. On sépare le corps solide et on le fait recristalliser dans le benzène. On obtient de très fines aiguilles fondant à 158° (rend^t 60 0/0). Le résidu non dissous dans le benzène donne par recristallisation

(4) J. Thiele, *D. ch. G.*, t. **33**, p. 667, 851 et 3395 ; t. **36**, p. 842 ; *Lieb. Ann.*, 1901, t. **319**, p. 226.

(5) Graebe, *D. ch. G.*, 1893, t. **26**, p. 2354 et 1892, t. **25**, p. 3146.

(6) Klinges et Lonnes, *D. ch. G.*, t. **29**, p. 749 et 2157.

dans l'alcool des cristaux rhomboédriques fondant à 184° (rend[t] 15 0/0). L'analyse montra que ces deux corps correspondent à la formule du diméthyl-9.10-acénaphtèneglycol. L'un est l'isomère *cis*, l'autre est l'isomère *trans*. Ils sont isomères géométriques comme le montre les formules de la page 1138.

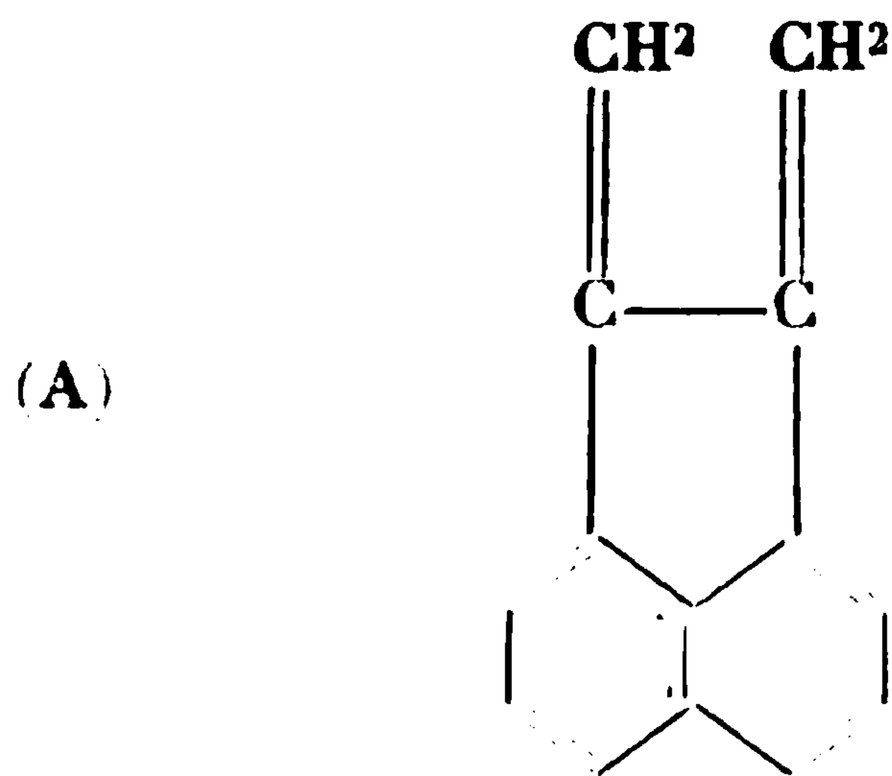
Analyse du corps fondant à 158°. — Matière, 0gr,1682; CO^2, 0gr,4839; H^2O, 0gr,1045. — Trouvé : C 0/0, 78,46, H 0/0, 6,90. — Calculé pour $C^{14}H^{14}O$ · C 0/0, 78,50; H 0/0, 6,54.

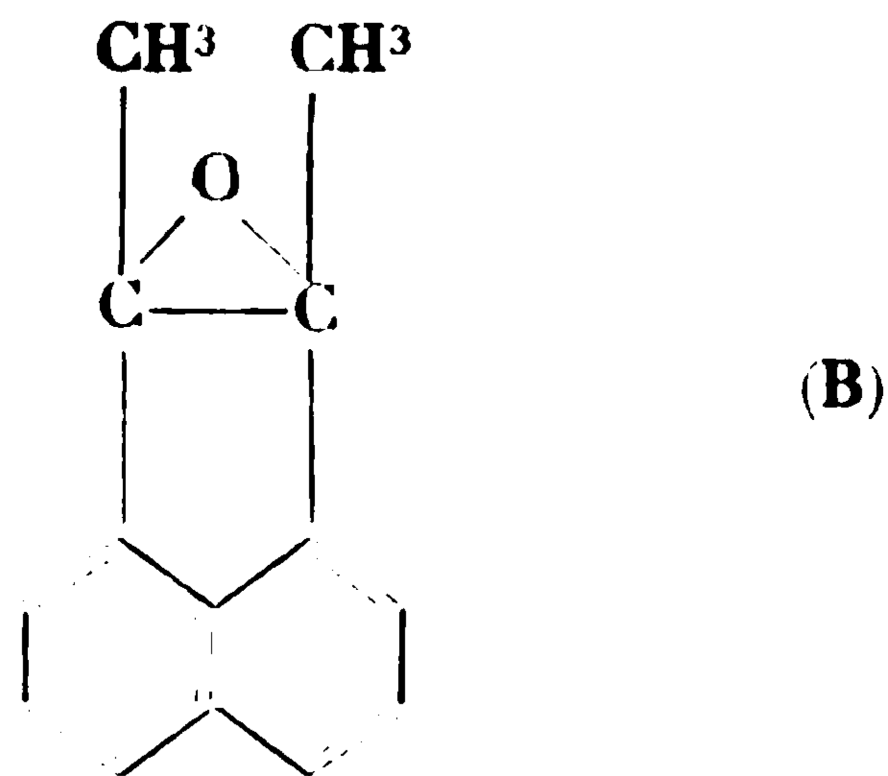
Analyse du corps fondant à 184°. — Matière : 0gr,1949; CO^2, 0gr,5566; H^2O, 0gr,1199. — Trouvé : C 0/0, 77,88; H 0/0, 6,84. — Calculé pour $C^{14}H^{14}O^2$: C 0/0, 78,50; H 0/0, 6,54.

La solution éthérée obtenue après la décomposition du complexe magnésien, est lavée au bicarbonate de sodium, à l'eau, et séchée sur du sulfate de sodium sec. On chasse l'éther et on fait recristalliser le résidu dans le benzène. On obtient ainsi encore une petite quantité de glycol fondant à 158°.

Les deux diméthyl-9.10-acénaphtèneglycols n'ont pas encore été signalés jusqu'aujourd'hui.

Déshydratation du diméthyl-9.10-acénaphtèneglycol, p. f. 158°. — On dissout 1 gr. de glycol dans 15 gr. d'acide acétique glacial. On fait bouillir la solution pendant une heure et on ajoute ensuite 2 gr. d'acide chlorhydrique conc. et puis une grande quantité d'eau (40 cc.). On essore le précipité rouge-orangé formé. Il est presque insoluble dans tous les solvants organiques. Nous n'avons pas pu le faire recristalliser. L'analyse ne correspond pas exactement à la formule du diméthylène-9.10-acénaphtène. C'est peut-être un mélange de carbure diéthylénique (A) et d'α-pinacoline (B).





Analyse. — Matière, 0gr,1660; CO^2, 0gr,5448; H^2O, 0gr,0910. — Trouvé : C 0/0, 89,50; H 0/0, 6,10. — Calculé pour $C^{14}H^{10}$ (A) : C 0/0, 94,37; H 0/0, 5,62. — Calculé pour $C^{14}H^{12}O$ (B) : C 0/0, 85,71; H 0/0, 6,07.

Déshydratation du diméthyl-9.10-acénaphtèneglycol, p. f. 184°. Diméthylène-9-10-acénaphtène (A). — On dissout i gr. de glycol dans 15 gr. d'acide acétique cristallisable. On fait bouillir la solution pendant une heure. On ajoute à la solution encore chaude 2 gr. d'acide chlorhydrique conc. et ensuite une grande quantité d'eau (30 cc.). On essore le précipité jaune-orangé formé. Il est

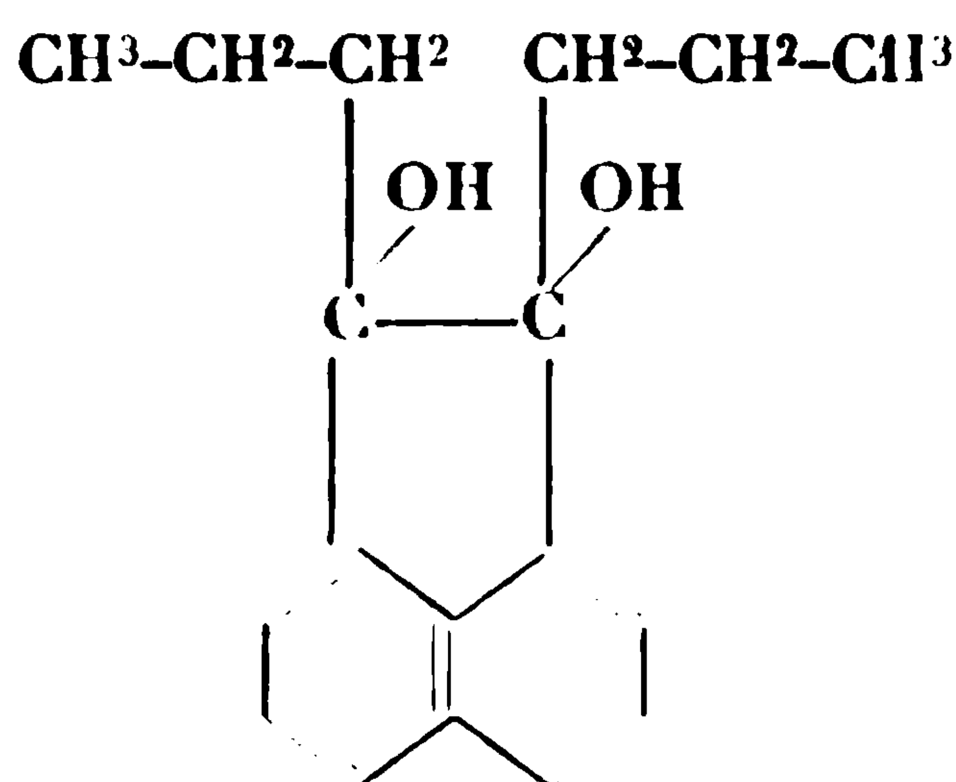
presque insoluble dans tous les solvants organiques. L'analyse correspond à la formule du diméthyl-9.10-acénaphtène.

Analyse. — Matière, 0gr,1083; CO^2, 0gr,3740; H^2O, 0gr,0565. — Trouvé : C 0/0, 94,18; H 0/0, 5,79. — Calculé pour $C^{14}H^{10}$ (A) : C 0/0, 94,37 ; H 0/0, 5,62.

Probablement que le corps fondant à 184° est l'isomère *trans*. Les deux oxhydryles n'étant pas du même côté, l'α-pinacoline (B) ne peut pas prendre naissance. C'est pourquoi on obtient dans ce cas, exclusivement le carbure diéthylénique (A) fondant vers 170°. Le corps fondant à 158° est probablement l'isomère *cis*.

Oxydation du diméthylène-9.10-acénaphtène. — On dissout 2 gr. de carbure dans 20 gr. d'acide acétique cristallisable, on chauffe jusqu'à l'ébullition et on ajoute ensuite en petites portions, 12 gr. de bichromate de sodium pulvérisé. L'oxydation est très énergique. On ajoute ensuite de l'eau et on essore le précipité formé. On le lave plusieurs fois à l'eau et on le fait bouillir au carbonate de sodium 10 0/0. On filtre de nouveau et on ajoute dans la solution alcaline de l'acide sulfurique dilué. Le précipité formé est séparé et recristallisé. On obtient de beaux cristaux d'anhydride naphtalique. Le corps solide resté après le chauffage au carbonate, est chauffé pendant quelque temps avec une solution concentrée de bisulfite de sodium. La solution obtenue est acidulée avec de l'acide sulfurique dilué et chauffée pendant quelque temps au B.-M. On obtient de l'acénaphtènequinone qu'on fait recristalliser dans le benzène. L'identification des deux produits d'oxydation, se fait comme d'habitude (épreuve du mélange).

2. *Préparation du dipropyl-9.10-acénaphtèneglycol* :



La préparation de ce glycol se fait de la même manière. On emploie 8 gr. de magnésium, 62 gr. d'iodure de propyle, 100 gr. d'éther anhydre et 15 gr. d'acénaphtènequinone. La réaction est très énergique. La solution prend une couleur rouge foncé. Le complexe magnésien se précipite pendant le chauffage et se dépose au fond du ballon. Après la décomposition du complexe, par de l'acide sulfurique dilué, on sépare le corps solide et on le fait recristalliser dans le benzène. On obtient de fines aiguilles blanches fou-

dant à 173°. La solution éthérée nous fournit encore une petite quantité de glycol.

Analyse. — Matière, 0gr,1584; CO^2, 0gr,4642; H^2O, 0gr,1176. — Trouvé : C 0/0, 79,92 ; H 0/0, 8,25. — Calculé pour $C^{18}H^{22}O^2$: C 0/0, 80,00; H 0/0, 8,15.

Le glycol est peu soluble dans l'éther, assez soluble dans le benzène et l'alcool.

Dipropylidène-9.10-acénaphtène (p. f. 101°).

CH^3–CH^2–CH HC–CH^2–CH^3
‖ ‖
C——C

On dissout à chaud 2 gr. de dipropyl-9.10-acénaphtèneglycol, dans 20 gr. d'acide acétique cristallisable. On fait bouillir la solution pendant une heure. Elle devient jaune. On ajoute 2 gr. d'acide chlorhydrique conc. et 50 cc. d'eau. On essore le précipité orangé, on le lave plusieurs fois à l'eau et on le fait recristalliser trois fois successivement dans l'alcool absolu. On obtient des cristaux orangés microscopiques, fondant à 101°.

Analyse. — Matière, 0gr,1228; CO^2, 0gr,4145; H^2O, 0gr,0862. — Trouvé : C 0/0, 92,06; H 0/0, 7,80 — Calculé pour $C^{18}H^{18}$: C 0/0, 92,31; H 0/0, 7,69.

Le dipropylidène-9.10-acénaphtène est très soluble dans le benzène, l'éther et le chloroforme, assez soluble dans l'acétone, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau

La constitution du carbure est établie par oxydation au mélange chromique. L'oxydation se fait de la même manière que dans le cas précédent. On obtient un mélange d'acénaphtènequinone, d'anhydride naphtalique et de carbure non oxydé. La séparation et l'identifiation des produits obtenus, se font de la même façon.

3. *Préparation du di-isobutyl-9.10-acénaphtèneglycol* :

$(CH^3)_2$>CH–CH^2 CH^2–CH<$(CH^3)_2$
| OH | OH
C——C

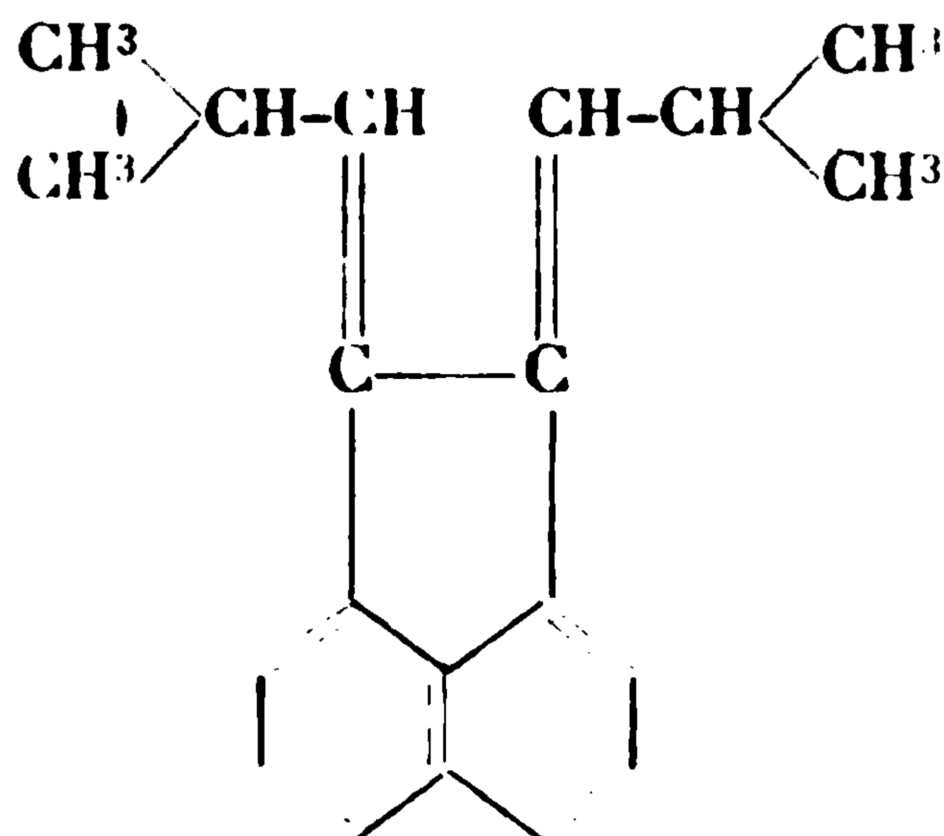
La préparation de ce glycol se fait de la même manière. On emploie 2gr.4 de magnésium, 16 gr. de bromure d'isobutyle, 30 gr.

d'éther anhydre et 4 gr. d'acénaphtènequinone. La réaction est très énergique. La solution prend une coloration rouge et le complexe magnésien forme un dépôt brun, au fond du ballon. Après la décomposition du complexe, on sépare la solution éthérée, on la lave au bicarbonate de sodium, à l'eau, on la sèche sur du sulfate de sodium sec, on chasse l'éther et on refroidit le résidu. On obtient une masse cristalline qu'on fait recristalliser dans le benzène. On obtient de fines aiguilles fondant à 132°. Le rendement est faible (50 0/0), car la moitié de l'acénaphtènequinone reste intacte.

Analyse — Matière, $0^{gr},1248$; CO^2, $0^{gr},3698$; H^2O, $0^{gr},0989$. — Trouvé : C 0/0, 80,81; H 0/0, 8,80. — Calculé pour $C^{20}H^{26}O^2$: C 0/0, 80,54 ; H 0/0, 8,73.

Le di-isobutyl-9.10-acénaphtèneglycol est un corps blanc, soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool et le benzène à froid, insoluble dans l'eau. Il fond à 132°.

Di-isobutylidène-9.10-acénaphtène :

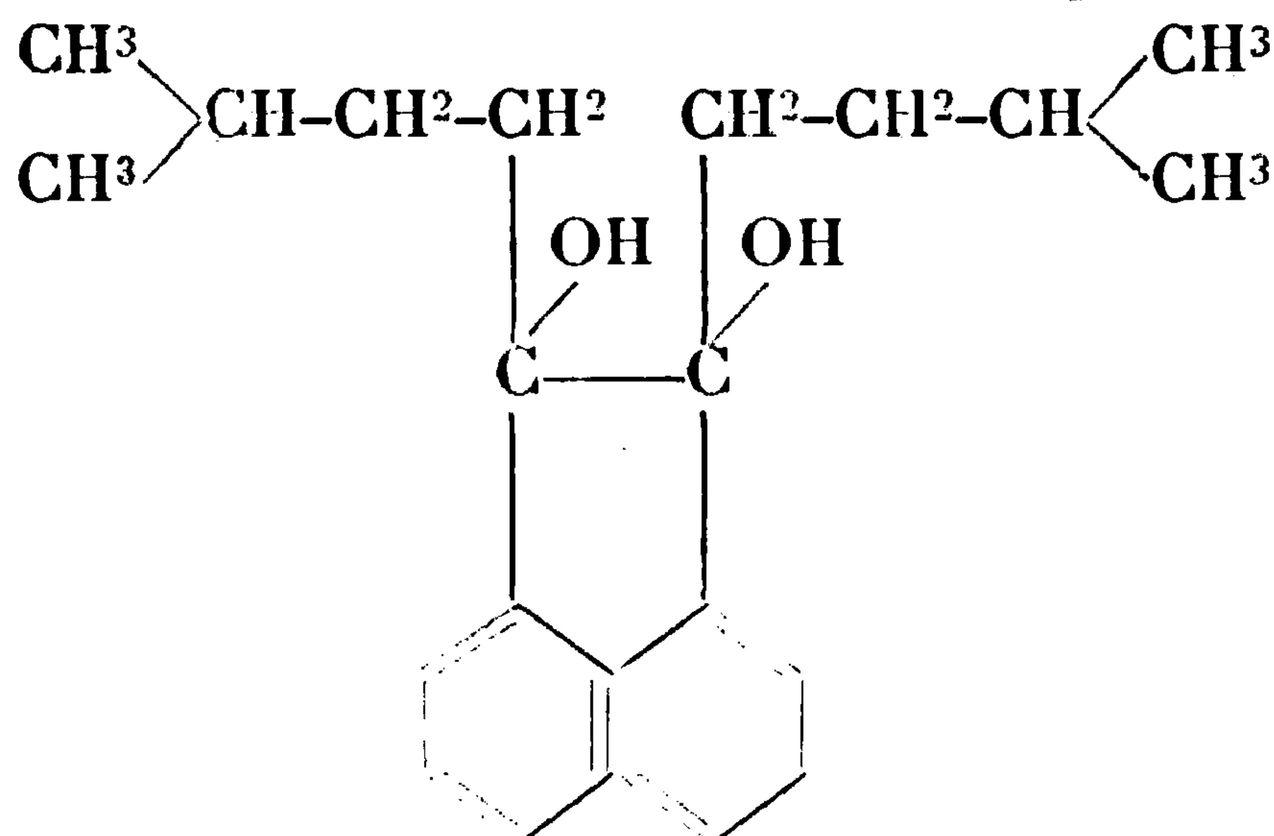


On dissout à chaud 2 gr. de dl-isobutyl-acénaphtèneglycol dans 20 gr. d'acide acétique cristallisable. On fait bouillir la solution pendant une heure. Elle prend rapidement une coloration jaune. On ajoute 2 gr. d'acide chlorhydrique conc. et puis 50 cc. d'eau. Immédiatement apparaît à la surface un liquide orangé. On épuise à l'éther, on lave la solution éthérée au bicarbonate de soude, puis à l'eau, on chasse l'éther et on distille le résidu dans le vide. On recueille la portion bouillant vers 215°/15 mm., et on la redistille. On obtient ainsi un liquide rouge orangé qui donne à l'analyse des chiffres correspondant à la formule du di-isobutylidène-9.10-acénaphtène, indiquée plus haut.

Analyse. — Matière, $0^{gr},1452$; CO^2, $0^{gr},4778$; H^2O, $0^{gr},1091$. — Trouvé : C 0/0, 91,44; H 0/0, 8,51. — Calculé pour $C^{20}H^{22}$: C 0/0, 91,60; H 0/0, 8,40.

Le diisobutylidène-9.10-acénaphtène est un liquide rouge-orangé, très soluble dans l'éther, le benzène, l'acétone, moins soluble dans l'alcool. Par l'oxydation du carbure, on obtient un mélange d'acénaphtènequinone et d'anhydride naphtalique.

4. Préparation du di-isoamyl-9.10-acénaphtèneglycol :

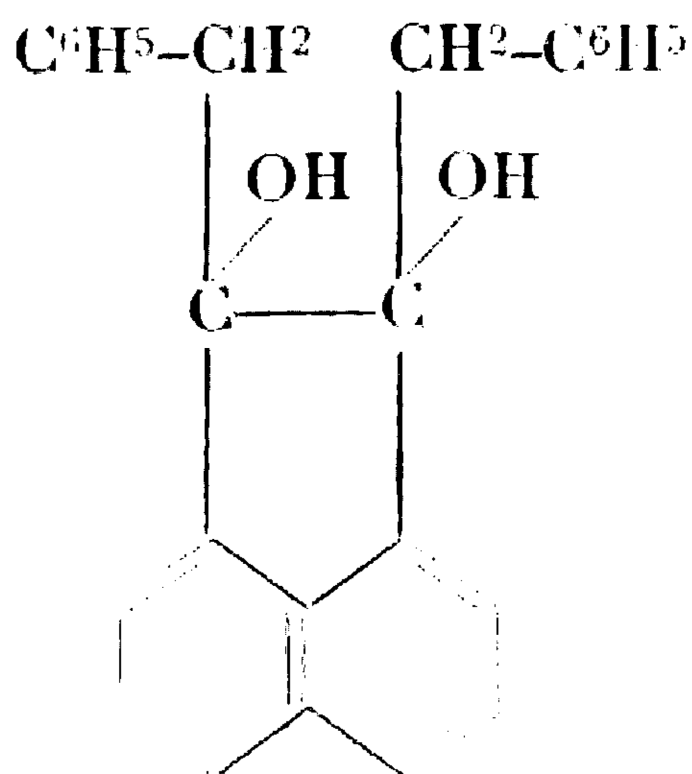


La préparation de ce glycol se fait absolument de la même manière que précédemment. La réaction est peu énergique. A partir de 2gr,4 de magnésium, 18 gr. de bromure d'isoamyle et de 4 gr. d'acénaphtènequinone, on obtient seulement 2 gr de glycol (rend^t 30 0/0). L'acénaphtènequinone non attaquée (70 0/0) reste insoluble dans l'éther. Pour l'isoler, on sépare la solution éthérée, on chasse l'éther et on refroidit le résidu. On fait recristalliser dans le benzène la masse cristalline ainsi obtenue. On obtient des aiguilles très fines, fondant à 155°.

Analyse. — Matière, 0gr,1875; CO^2, 0gr,5533; H^2O, 0gr,1571. — Trouvé : C 0/0, 80,48; H 0/0, 9,31. — Calculé pour $C^{22}H^{30}O^2$: C 0/0, 80,98; H 0/0, 9,20.

La déshydratation du glycol se fait très facilement. On obtient un liquide orangé. La faible quantité obtenue ne nous a pas permis de purifier et d'identifier le liquide orangé dont la couleur est identique à celle du produit brut obtenu dans le cas du di-isobutyl-9.10-acénaphtèneglycol. Par l'oxydation du produit brut, au moyen du mélange chromique, nous avons obtenu de l'acénaphtènequinone et de l'anhydride naphtalique. Le reste non soluble ni dans le carbonate de sodium, ni dans le bisulfite de sodium à chaud, n'a pas pu être identifié.

5. Préparation du dibenzyl-9.10-acénaphtèneglycol :



La préparation de ce glycol se fait de la même manière. La réaction est très énergique. La solution prend une coloration rouge-foncé et le complexe magnésien se dépose au fond du ballon. Le

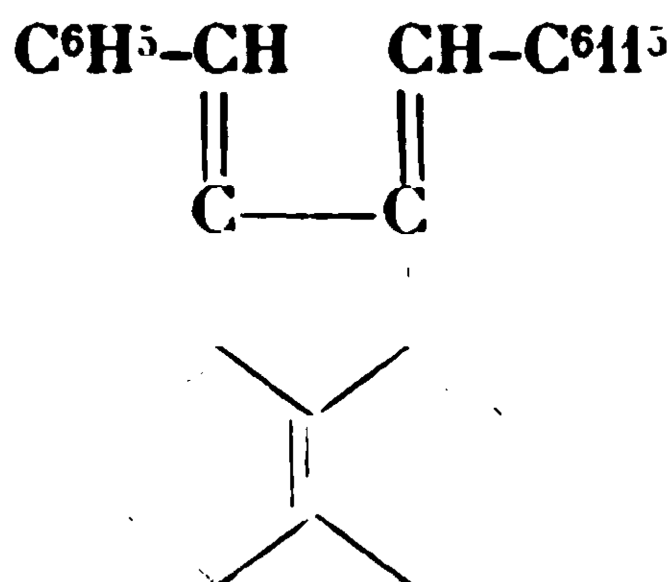
glycol est soluble dans l'éther. Pour l'isoler, on sépare donc la solution éthérée, on chasse l'éther et on refroidit le résidu. On fait recristalliser deux fois successivement, dans le benzène, la masse cristalline ainsi obtenue. Le dibenzyle étant très soluble dans le benzène, est ainsi facilement éliminé. Le glycol cristallise en fines aiguilles fondant à 174° (rend[t] 80 0/0).

Analyse. — Matière, 0gr,1905 ; CO^2, 0gr,5972 ; H^2O, 0gr,1080. — Trouvé : C 0/0, 85,49; H 0/0, 6,29. — Calculé pour $C^{26}H^{22}O^2$: C 0/0, 85,24 ; H 0/0, 6.01.

Le dibenzyl-9.10-acénaphtèneglycol est un corps solide, soluble dans l'éther et l'alcool, peu soluble dans le benzène, insoluble dans l'eau. Au microscope on peut distinguer de très fines et longues aiguilles fondant à 174°.

Di-benzylidène-9.10-acénaphtène :

C^6H^5-CH CH-C^6H^5



On dissout 3 gr. de dibenzyl-9.10-acénaphtèneglycol dans 25 gr. d'acide acétique cristallisable. On fait bouillir la solution pendant une heure. Elle prend rapidement une coloration jaune. On ajoute 2 gr. d'acide chlorhydrique conc. et ensuite 50 cc. d'eau. On essore le précipité jaune et on le fait recristalliser, trois fois successivement, dans l'alcool absolu. On obtient de fins cristaux microscopiques de couleur jaune-orangé, fondant vers 142°.

Analyse. — Matière, 0gr,1256; CO^2, 0gr,4342; H^2O, 0gr,0655. — Trouvé : C 0/0, 94,28; H 0/0, 5,78. — Calculé pour $C^{26}H^{18}$: C 0/0, 94,54 ; H 0/0, 5,45.

Le dibenzylidène-9 10-acénaphtène est un carbure jaune-orangé, très soluble dans le benzène et l'éther, peu soluble dans l'alcool à froid, insoluble dans l'eau. La constitution du carbure est établie par oxydation au mélange chromique. On obtient de l'acénaphtènequinone, de l'anhydride naphtalique et de l'acide benzoïque. On peut facilement les séparer et les identifier.

Laboratoire de Chimie Organique
de l'Université de Bucarest (Roumanie.

N° 144. — Contribution à l'étude de la constitution des cyclanones (1er mémoire) ;

par MM. R. CORNUBERT et C. H. R. BORREL.

(22.10.1929.)

L'un de nous a montré, en collaboration avec M. A. Haller, que l'α-méthylcyclohexanone, l'α.α'-diméthyl- et l'α.α'-méthyléthylcyclohexanones, enfin l'α.α'-diméthylcyclopentanone, se combinent à l'aldéhyde

benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique à raison d'une molécule de cétone et de deux molécules d'aldéhyde avec perte d'une molécule d'eau. Les substances ainsi engendrées ont été dénommées « combinaisons tétrahydropyroniques » par analogie avec quelques résultats précédemment obtenus par différents auteurs, en particulier dans cette série par Wallach avec la tétrahydrocarvone (β-isopropyl-α'-méthylcyclohexanone) (1) (2).

Le but des recherches qui vont être exposées en détails, a été d'essayer de généraliser cette réaction aux « tétrahydropyroniques » et de voir quel parti on peut en tirer dans l'étude de la constitution des alcoylcyclanones, spécialement des cyclanones naturelles. Nous avons ainsi examiné l'action de la benzaldéhyde sur différentes cyclanones, les unes monoalcoylées en α (type I), les autres dialcoylées ou diarylées en α et α' (type II) :


(I) $-CHR-CO-CH^2-$


(II) $-CHR-CO-CHR'-$

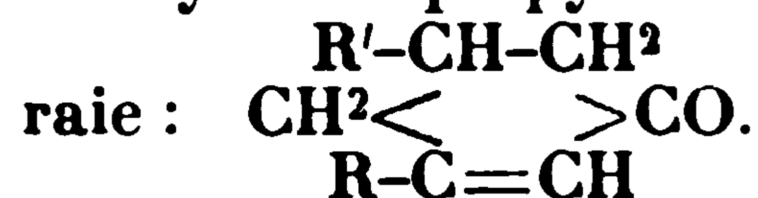
les unes peu « chargées », les autres assez « chargées » par ces substitutions ; naturellement quelques dérivés isopropylés intéressant la chimie végétale ont été soumis à cette condensation pour laquelle l'acide chlorhydrique a toujours été l'agent actif.

Une première suite de recherches a été réalisée en examinant le comportement des cétones suivantes :

1° Cétones du type I : *l*-menthone, thuyone, α-méthylcyclopentanone ;

2° Cétones du type II : α-méthyl-α'-benzylcyclohexanone, α.α'-dibenzylcyclohexanone.

De plus Wallach ayant montré que la carvénone, qui contient le groupe $-C(C^3H^7{}_{iso})=CH-CO-CH(CH^3)-$ qui rappelle le type II, peut se combiner à deux molécules de benzaldéhyde en donnant une tétrahydropyronique (2), nous avons étudié le comportement de trois cyclohexénones renfermant autour du carbonyle, le même nombre d'atomes d'hydrogène que l'α-méthylcyclohexanone, c'est-à-dire le squelette $=CH-CO-CH^2-$, soit diméthyl-3.5-cyclohexène-Δ_2-one-1, triméthyl-3.5.5-cyclohexène-Δ_2-one-1 (isoacétophorone), méthyl-3-isopropyl-5-cyclohexène-Δ_2-one-1, de formule générale :



Dans la première catégorie la menthone ne nous a donné qu'une combinaison benzylidénique tandis que la thuyone et l'α-méthylcyclopentanone ont engendré une « tétrahydropyronique » ; dans les deux cas nous avons observé un passage d'une forme instable à une forme stable. De plus l'expérience nous a montré que l'α-méthylcyclopentanone paraît fournir, suivant la nature de l'agent de condensation et les conditions opératoires, deux combinaisons benzy-

(1) A. Haller et R. Cornubert, *Bull. Soc. chim.* (4), 1926, t. 39, p. 1621 ; 1927, t. 41, p. 367. L'étude de la constitution de ces « combinaisons tétrahydropyroniques » se poursuit actuellement.

(2) Wallach, *Lieb. Ann.*, 1899. t. 305, p. 261.

lidéniques cristallisées et un produit liquide dont la nature nous échappe actuellement.

Dans la seconde catégorie l'α-méthyl-α'-benzylcyclohexanone a conduit à une « combinaison tétrahydropyronique » tandis que l'α.α'-dibenzylcyclohexanone n'a pu être combinée à l'aldéhyde benzoïque.

Les trois cyclohexénoues n'ont fourni qu'une combinaison benzylidénique, le point d'attache du reste benzaldéhydique pouvant être soit sur le CH^2 voisin du CO soit sur le CH^2 en ortbo par rapport à la liaison double. Cependant, dans les trois cas. nous avons obtenu une petite quantité de liquide assez visqueux distillant au voisinage du point d'ébullition présumé d'une « tétrahydropyronique ». mais nous n'avons pu en isoler de cristaux.

Une deuxième suite de recherches dont le but principal n'était pas d'étendre la réaction aux « tétrahydropyroniques », mais d'essayer d'étudier la fonction cétone (3), nous a permis cependant de généraliser la réaction fournie par les cétones du type II : sept α-méthyl-α'-alcoyl (ou aryl) cyclopentanones nous ont donné sept « combinaisons tétrahydropyroniques » ; les groupes alcoyle ou aryle successivement fixés en α' ont été les groupes méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, benzyle. En outre, la cétone isopropylée a engendré une substance cristallisée ayant la composition d'une benzylidénique et qui, a priori, ne peut être que la combinaison benzylidénique de l'α.α-méthylisopropylcyclopentanoue ; des recherches se poursuivent actuellement pour vérifier cette idée.

Dans ce premier mémoire nous décrirons notre première série d'essais, dans un second notre deuxième suite eu nous limitant à une étude purement expérimentale.

En résumé, de ces travaux et aussi d'expériences poursuivies sur des phénomènes d'orientation par l'un de nous soit en collaboration avec M. H. Le Bihan (4) soit en collaboration avec M. R. Humeau (5) il résulte qu'actuellement, sur 8 cétones du type I, 6 ont donné une « combinaison tétrahydropyronique » [deux entre elles en ayant simultanément engendré deux (5)] et que sur 17 cétones du type II, 16 ont fourni une « combinaison tétrahydropyronique ». La formation de « combinaisons tétrahydropyroniques » par condensation des alcoylcyclanones et de la benzaldéhyde sous l'influence de l'acide chlorhydrique, peut donc fréquemment permettre de déceler les squelettes –CHR–CO–CH^2- et -CHR–CO–CHR'-, mais la non-production de ces corps ne signifie pas nécessairement que ces squelettes n'existent pas.

(3) R. Cornubert et C. H. R. Borrel, *C. R.*, 1929, t. **188**, p. [illegible] et [illegible]

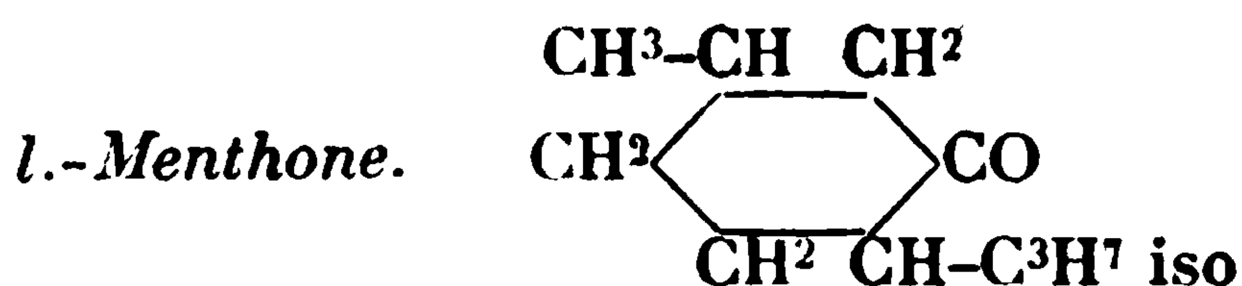
(4) R. Cornubert et H. Le Bihan, *Bull. Soc. chim.* (4), 1927, t. **41**. p. [illegible]

(5) R. Cornubert et R. Humbau, *Bull. Soc. chim.* (4), 1928, t. **43**, p. [illegible]; 1929, t. **45**, p. 589.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Nous rappellerons brièvement le mode opératoire utilisé dans ce genre de condensations, des détails suffisants ayant déjà été fournis (1), La cétone (1 mol.) est mélangée à la benzaldéhyde (1 ou 2 mol. suivant les cas). Le mélange, refroidi à — 15°, est saturé d'acide chlorhydrique sec ; il prend une teinte généralement rouge et augmente de viscosité (dans certains cas on observe une prise en masse); on abandonne à soi-même pendant 48 heures. On traite par le carbonate de soude en solution aqueuse, ce qui décolore le produit; pour éliminer toute trace d'acide chlorhydrique on met ensuite le mélange brut de condensation en présence de potasse alcoolique à 10 0/0 d'abord à froid pendant 15 minutes, puis à 45-50° pendant le même temps. Finalement la totalité du produit de condensation est fractionnée, ou bien on le soumet à un entraînement à la vapeur et la partie entraînée d'une part, le résidu non volatil d'autre part, sont soumis à une distillation fractionnée.

l.-Menthone.



La menthone a déjà été combinée à l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique sec par Wallach (6) et par Martine (7). Wallach obtint une combinaison benzylidénique bouillant à 188° sous 12 mm., Martine une combinaison benzylidénique à laquelle il assigna le point d'ébullition 184-185° sous 10 mm. et dont il isola deux isomères fondant respectivement à 47 et 51°.

Nous avons refait cette condensation en partant de menthone gauche de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{12} = -28°,4$. 50 gr. de cette dernière (1 molécule) traités par 34gr,5 de benzaldéhyde (1 mol.) dans les conditions indiquées par Martine, ont conduit à une grande quantité d'hydrochlorobenzylidènementhone fondant à 140° (corr.), corps déjà obtenu par Martine et Wallach. A côté de cette substance solide, nous avons isolé un produit liquide; ce dernier a été joint aux queues de cristallisation du dérivé hydrochloré; l'ensemble a été traité par la potasse alcoolique ce qui a fourni un liquide qu'un fractionnement sous 40 mm. a divisé en les portions suivantes :

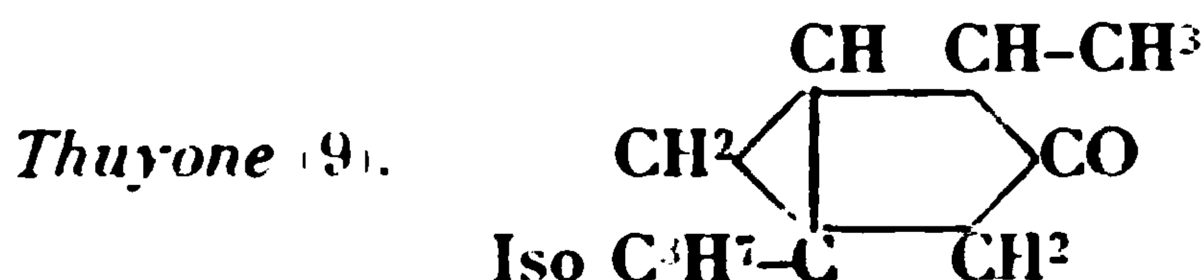
110-150 (surtout 120-130).	7 gr (A)	210-220 (palier à 215-216).	15 gr (B)
150-210..................	1	résidu noir..............	1

La fraction A possède une odeur de menthone très marquée; la portion B constitue la benzylidènementhone. Le résidu noir, repris à l'alcool bouillant, s'y dissout, mais, par refroidissement ne laisse

(6) WALLACH, *Lieb. Ann.*, 1899, t. 305, p. 261.
(7) MARTINE, *Ann. chim. phys.* (8), 1904, t. 3, p. 71.

déposer que des produits résineux incristallisables. Nous n'avons donc pu isoler de combinaison tétrahydropyronique et l'hydrochlorobenzylidènementhone fut obtenue avec un rendement de 65 0/0 alors que Martine annonce 75 0/0 au plus (8).

Thuyone (9).



Plusieurs essais de condensation ont été réalisés.

Première opération. — 20 gr. de thuyone (1 mol.) et 15 gr. de benzaldéhyde (1 mol.) ont été abandonnés pendant 12 heures après saturation par l'acide chlorhydrique sec à basse température ; le traitement à la potasse à été supprimé dans la crainte d'altérer la thuyone non condensée. Nous avons ainsi obtenu un produit qui, sous 17 mm., a fourni les portions suivantes :

60-82 (palier à 78-80)	9,1 gr.	190-220	2 gr.
82-97 (palier à 85-87)	13,2	au delà de 220°	5
97-190	traces		

La première fraction contient l'aldéhyde inaltérée et la seconde la thuyone n'ayant pas réagi. Comme nous le verrons la portion 190-220 est la benzylidènethuyone brute que Semmler (10) décrit comme bouillant à 178-180° sous 9 mm. Cette portion, légèrement colorée en rouge, se décompose partiellement à la distillation avec départ d'acide chlorhydrique.

Le résidu de point d'ébullition supérieur à 220°, constituait une masse très visqueuse. Reprise à l'alcool elle s'est dissoute partiellement. La solution alcoolique, par évaporation, a redonné une masse visqueuse identique au produit initial. Cependant, après plusieurs semaines d'abandon, la matière a durci et des efflorescences cristallines se sont développées à la surface. Ces cristaux ont été isolés par triage à la pince. La résine a alors été redissoute dans l'alcool bouillant ; par refroidissement une masse visqueuse s'est déposée sur les parois du vase ; l'alcool surnageant, aussitôt décanté, abandonné à froid à concentration spontanée, a engendré des cristaux. Ces derniers, joints à ceux précédemment isolés, ont fondu très nettement à 115° après plusieurs cristallisations dans

(8) Hughesden, Smith et Read ne parlent également que de combinaison benzylidénique dans leur étude de la condensation de l'isomenthone et de l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique, *Chem. Soc.*, 1923, t. **123**, p. 2916.

(9) La thuyone que nous avons utilisée nous a été très aimablement offerte par la Société Chiris et Cie à laquelle nous exprimons nos plus vifs remerciements. Elle présentait un pouvoir rotatoire de + 44°,3 à 15° au tube de 100 mm. (raie D).

(10) Semmler, *D. ch. G.*, 1903, t. **36**, p. 4367.

l'alcool. Comme il arrive toujours quand les tétrahydropyroniques ne sont pas distillées, ces cristaux de point de fusion fixe, ont conservé une teinte très légèrement chamoisée. La quantité de cristaux ainsi obtenus étant insuffisante pour une étude quelconque, une deuxième opération a dû être réalisée.

Deuxième opération. — Les mêmes proportions de réactifs et le même mode opératoire ont été utilisés mais la durée de contact a été portée à 24 heures. Par fractionnement sous 23 mm. nous avons isolé les portions suivantes :

83-87................	6 gr.	100-190............	traces
87-91................	4,8	190-210............	4,4
91-100..............	8,8	résidu	6,0

Le résidu, par reprise à l'alcool, a fourni 2 gr. du composé fondant à 115-115°,5. Son analyse et la détermination de son poids moléculaire montrent qu'il s'agit bien d'une combinaison tétrahydropyronique.

Analyse. — Trouvé : H 0/0, 7,64; C 0/0, 83,19. — Th. $C^{24}H^{26}O^{2}$: H 0/0, 7,52 ; C 0/0. 83,24. — Poids moléc., subst. $0^{gr},3075$; C^6H^6, $14^{gr},24$; Δt : $0^{\circ},31$. — Trouvé : 347 ; Calc. 346.

Recherche de combinaisons moléculaires. Isomérisation (?) de la combinaison tétrahydropyronique. — Comme suite à de précédents résultats (1) nous avons cherché à isoler une combinaison moléculaire de cette tétrahydropyronique avec le benzène. A cet effet une certaine quantité de pyronique a été dissoute dans du benzène pur et sec et l'excès de solvant a été chassé par évaporation spontanée. Les cristaux ainsi obtenus ont présenté un point de fusion de 143-145°. Cette constante ayant été déterminée en même temps que celle de la pyronique fondant à 115° non dissoute dans le benzène, nous avons constaté que cette pyronique de point de fusion 115° fondait alors à 146-147°. Le mélange du produit d'évaporation du benzène et de la pyronique initiale, a fondu à 142-145°. Finalement le point de fusion s'est fixé à 147-147°,5 par des cristallisations dans l'alcool. L'analyse suivante montre qu'il peut s'agir d'un isomère de la combinaison tétrahydropyronique fondant à 115°. Trouvé : H 0/0, 7,64 ; C 0/0, 83,25. Th. p. $C^{24}H^{26}O^{2}$: H 0/0, 7,52 ; C 0/0, 83,24. Cette transformation spontanée s'est produite en l'espace de quelques semaines.

Essais de reproduction de la tétrahydropyronique fondant à 115°. — Dans le but de reproduire le corps fondant à 115°, nous avons, un an après la réalisation des précédents essais, exécuté une série de condensations en faisant varier la durée de contact du mélange réactionnel après saturation par l'acide chlorhydrique. Dans ces nouveaux essais nous avons réintroduit le traitement à la potasse alcoolique, la portion de point d'ébullition correspondant à celui de la benzylidènethuyone, dégageant de l'acide chlorhydrique à froid et étaut colorée en rouge. La pyronique a été extraite par distillation dans les essais V et VI et a été ainsi obtenue très rapidement pure et bien blanche. Ces opérations, qui n'ont fourni que

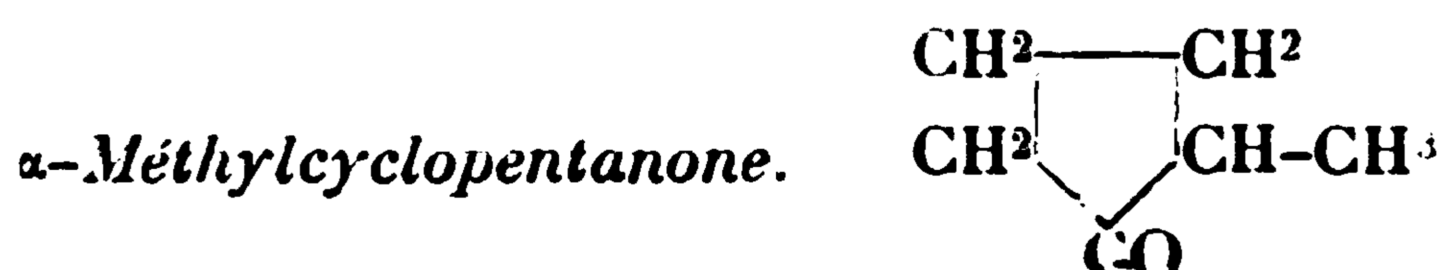
l'isomère fondant à 147° et ceci de premier jet, sont résumées dans le tableau suivant :

		I	II	III	IV	V	VI
Thuyone (gr.)		20	20	20	20	22	30
Benzaldéhyde (gr.)		14	14	14	14	20	21
Durée de contact (en h.)		12	24	48	20	20	24
Fractionnement sous 17 mm.	60-82	9.1	10,8	10,0	17,5	20	10
	82-97	13,1	8,8	4,1			12
	97-190	←	—	traces	—	—	→
	190-220	2	4,4	4,2	3,7	5,7	15
	220-250					6,0	5
	résidu	5	6	10	10	5	3
Pyronique cristallisée obtenue		1,5	2,0	1,8	5,0	3,6	4,0

Ces essais montrent qu'une augmentation de la durée de contact n'a pas d'influence sensible sur le rendement en pyronique mais amène une résinification plus importante (essais I, II, III). L'essai IV a donné des résultats meilleurs sans que nous en puissions fournir la raison. Un excès de benzaldéhyde n'a pas apporté de changement sensible dans la proportion de pyronique obtenue (essai V). Enfin la sixième expérience a donné une grande quantité de benzylidénique ; elle a été conduite comme les autres avec cette seule différence qu'après la saturation par l'acide chlorhydrique, le mélange réactionnel a été maintenu à 0° pendant 24 heures.

Toutes les portions passant de 190 à 220° sous 17 mm., ont été réunies et traitées à la potasse alcoolique car elles contenaient encore du chlore. Finalement nous avons isolé 15 gr. d'un liquide passant à 178-180° sous 10 mm. ; c'est la benzylidènethuyone.

Ainsi la thuyone donne une combinaison benzylidénique et une combinaison tétrahydropyronique, cette dernière se présentant sous deux formes isomères (?) l'une stable et l'autre instable. Nous allons voir que ce phénomène a pu être retrouvé avec l'α-méthylcyclopentanone.



Cette cétone a été préparée par décarboxéthylation de l'α-méthylcyclopentanonecarbonate d'éthyle par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (voir le 2ᵉ mémoire).

Deux condensations ont été réalisées, l'une avec 25 gr., l'autre avec 20 gr. de cétone et la quantité équimoléculaire de benzaldéhyde. Le mélange présentant après saturation une teinte presque noire, les opérations ont été interrompues après 24 heures de contact. Le fractionnement des produits ainsi obtenus a fourni les portions suivantes :

1re opération			2e opération		
Sous 15 mm.	60-110.....	1,8	Sous 18 mm.	60-120	6,7
	110-200 (A).	7,0		120-170 (A)..	6,2
	200-260 (B).	12,0		170-255 (B)..	6,5
	résidu	11,0		255-270	5,0

Les matières premières n'ayant pas réagi ont été éliminées auparavant dans un vide réduit.

Etude des fractions A. — Par redistillation ces fractions ont donné des liquides huileux passant respectivement à 153-154° sous 12 mm. (3 gr.) et 156-157° sous 18 mm. (4gr,7). Ces liquides ont donc présenté un point d'ébullition nettement inférieur à celui de la benzylidène-α-méthylcyclopentanone (ce corps fond à 57° et bout à 187-188° sous 23 mm., voir 2e mémoire) ; les produits liquides obtenus dans ces condensations à l'acide chlorhydrique n'étant jamais purs, nous avons cherché à préparer un dérivé solide et n'avons pas analysé le produit liquide. L'ensemble des portions A a été soumis en milieu alcoolique à l'action du chlorhydrate de semicarbazide en présence d'acétate de soude ; après huit jours d'abandon à froid, le produit était pris eu masse. Le solide ainsi engendré, mis à cristalliser dans l'alcool, a présenté un point de fusion de 180-181° et s'est décomposé en fondant. Ce corps, dont nous avons obtenu 3gr,5 à l'état pur, a donné une teneur d'azote correspondant à une semicarbazone de benzylidène-α-méthylcyclopentanone. (La semicarbazone de la benzylidène-α-méthylcyclopentanone fondant à 57°, fond elle-même à 205°, voir le 2e mémoire).

Analyse. — Matière : 0gr,1559 ; V = 24cc,0 ; T. = 18° ; H = 750, 5 mm. — Trouvé : N 0/0, 17,6. — Calculé pour $C^{14}H^{17}ON^{3}$: 17.3.

Etude des fractions B, 2e opération. — La fraction B, par reprise à l'alcool, n'a pas immédiatement fourni de cristaux, mais le résidu provenant de l'évaporation de l'alcool, a donné très lentement des cristaux baignant dans un liquide visqueux. Au bout de deux mois ces cristaux ont été séparés de l'huile par essorage et l'huile a été fractionnée sous 13 mm. ce qui a donné 1 gr. passant de 160 à 210° et 2gr,5 distillant de 210 à 240° ; cette dernière fraction, amorcée avec les cristaux précédemment isolés, s'est prise en masse. Après cristallisation dans l'alcool, ces cristaux ont fondu à 105-105°,5.

1re *opération.* Après plusieurs distillations la fraction B a fourni un liquide huileux passant entre 230 et 240° sous 13 mm. Ce liquide, après trois mois d'abondon à l'abri de l'air, avait gardé le même aspect sirupeux, mais placé près des cristaux fondant à 105°

il n'a pas tardé à se prendre en masse. Le solide ainsi extrait a fondu aussi à 105° ainsi que le mélange des solides provenant des deux essais.

Ce corps est une tétrahydropyronique d'α-méthylcyclopentanone ainsi qu'il résulte des déterminations suivantes :

Analyse. — Trouvé : H 0/0, 6,87; C 0/0, 82,04. — Calculé pour $C^{20}H^{20}O^{2}$ H 0/0, 6,85; C 0/0, 82,19. — Poids mol. Matière : 0gr,3359; $C^{6}H^{6}$, 14gr,[illegible]; Δ*t* : 0°,42. — Th. 284. Calc. 292.

Recherche de combinaisons moléculaires. Isomérisation (?) de la combinaison tétrahydropyronique. — Après évaporation de la solution benzénique de cryoscopie nous avons pris le point de fusion du résidu en comparant avec un échantillon de tétrahydropyronique initiale placée dans un tube voisin. Cette dernière fondait toujours à 105° tandis que le résidu d'évaporation spontanée du benzène suintait à 110° pour ne foudre définitivement qu'à 121°. Cet essai répété deux fois à 24 heures d'intervalle a donné des résultats identiques. Le corps isolé du benzène a été alors mis à cristalliser dans l'alcool et a fondu d'une façon fixe à 125°. L'analyse nous a montré qu'il y avait eu ici encore isomérisation (?) de la combinaison tétrahydropyronique.

Analyse. — Trouvé : H 0/0. 6.99; C 0/0, 81,93. — Calculé pour $C^{20}H^{20}O^{2}$ H 0/0, 6,85; C 0/0. 82,19.

Nous nous apprêtions à étudier les deux variétés lorsque, ayant pris le point de fusion de la pyronique F. 105° conservée en flacon fermé, nous avons trouvé, pour ce corps, les caractéristiques suivantes : suintement 120°, fusion 122°, fusion totale 123°. Après plusieurs cristallisations dans l'alcool, ce corps a fondu invariablement à 125°.

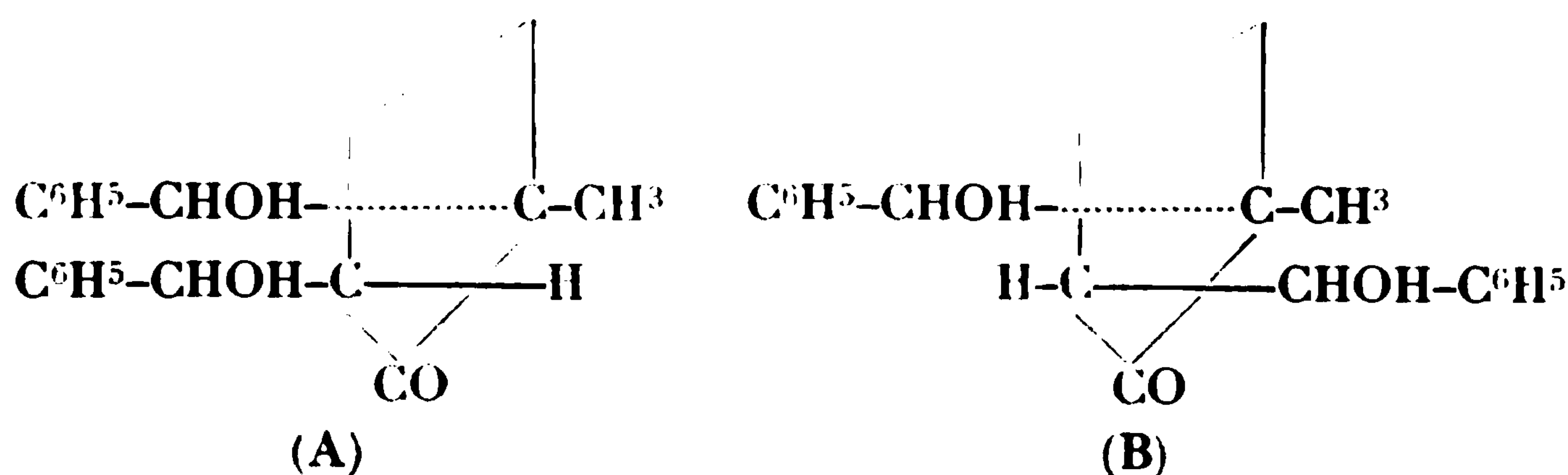
Ce point de fusion de la combinaison tétrahydropyronique est très voisin du nombre 123-124 indiqué par Speransky pour la benzylidène-α-méthylcyclopentanone (11) tandis que, comme nous l'avons déjà indiqué, nous trouvons que cette benzylidénique fond à 57°. Des expériences se poursuivent actuellement pour refaire la benzylidénique de Speransky et pour étudier le liquide engendré sous l'influence de l'acide chlorhydrique. Il ne faut pas oublier qu'on ne peut actuellement prévoir que deux combinaisons benzylidéniques pour l'α-méthylcyclopentanone.

Essais de reproduction de la tétrahydropyronique fondant à 105°. — Deux ans après les expériences qui viennent d'être relatées, nous avons fait de nouveaux essais de condensation en employant deux molécules d'aldéhyde pour une de cétone. De plus, dans une opération, nous avons utilisé l'acide bromhydrique sec comme agent de condensation. Bien que les conditions habituelles de travail aient été conservées, nous avons obtenu de suite la pyronique fondant à 125°. L'emploi de deux molécules de benzaldéhyde a provoqué une forte résinification ; en partant de 15 gr. de cétone

(11) SPERANSKY, *Journal de la Société physicochimique russe*, 1902, t. 34, p. 10.

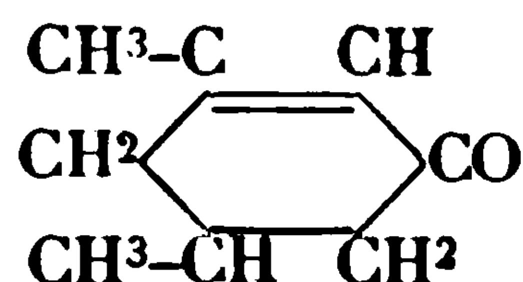
nous n'avons isolé, dans les deux cas, que 2 gr. de combinaison tétrahydropyronique. Une ultime opération à l'acide chlorhydrique nous a encore donné l'isomère fondant à 125°.

Ainsi l'α-méthylcyclopentanone, tout comme la thuyone, engendre deux combinaisons tétrahydropyroniques, dont l'une paraît labile et l'autre stable. Elles peuveut évidemment représenter deux formes cristallines d'un même corps, mais il se peut aussi qu'elles constituent réellement deux isomères. Si l'on considère la formule de l'α-méthylcyclopentanone qui se développe dans un plan aussi bien dans la théorie de Bayer que dans la théorie de Sachse-Mohr, les deux pyroniques, en admettant que ce soient effectivement des pyroniques, peuvent représenter les produits de déshydratation des deux glycols A et B :



Or, la tétrahydropyronique provenant du glycol B devrait présenter des « tensions » que la tétrahydropyronique provenant du glycol A ne doit pas connaître ; l'isomère 105 correspondrait peut-être au glycol B et l'isomère 125 au glycol A. Mais s'il y a phénomène d'isomérie, il se peut aussi que ce soit une isomérie par le noyau pyronique.

Diméthyl-3.5-cyclohexène Δ_2-one 1.



Cette cétone a été préparée par la méthode de Knœvenagel (12). L'aldéhyde acétique a été condensée avec l'acétylacétate d'éthyle sous l'influence de la diéthylamine ou de la pipéridine ; quelques modifications ont été apportées aux indications de cet auteur, en nous inspirant du procédé préconisé par Gattermann (13). L'éther éthylidène-bis-acétylacétique a été obtenu avec un rendement quasi théorique. Lors de la saponification de cet éther le rendement en cyclohexénone se trouve diminué si l'on ne prend pas de précautions spéciales en vue d'éviter les pertes dues à la grande volatilité de la cétone qui bout à 134° sous 80 mm. et à 94° sous 17 mm.

La condensation de la cétone et de l'aldéhyde a été effectuée non seulement sous l'influence de l'acide chlorhydrique, mais encore

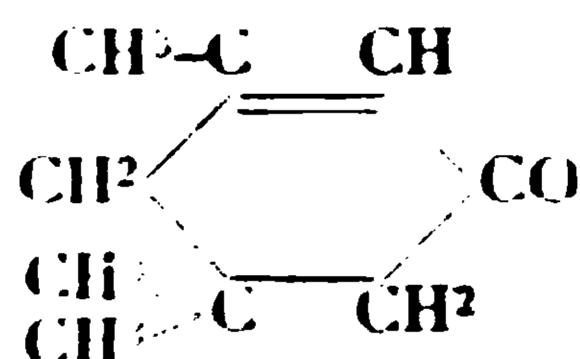
(12) Knœvenagel, *Lieb. Ann.*, 1894, t. **281**, p. 104.
(13) Gattermann, *Practical methods of organic Chemistry*, 3e édit. américaine, p. 202.

par la soude et l'éthylate de sodium : le tableau suivant résume les résultats obtenus :

[illegible]		[illegible]	Agent [illegible]	Durée [illegible]	[illegible]
3 gr.	1 mol	1 mol.	NaOH		[illegible]
5	.....	1	C^2H^5ONa		[illegible]
9	.....	1	HCl	24 h.	[illegible]
10	—	1	HCl	48	[illegible]
10	.....	2	HCl	24	[illegible]

Les trois agents de condensation ont conduit à la même benzylidénique fondant à 99-100°, corps déjà isolé par Knœvenagel (13) et par Garelli (14) ; l'acide chlorhydrique n'a pas permis d'isoler de tétrahydropyronique bien que nous ayons obtenu une petite quantité de liquide assez visqueux distillant au voisinage du point d'ébullition présumé d'une tétrahydropyronique il en a été de même pour les deux autres cyclohexénones. Dans ces condensations à l'acide chlorhydrique ainsi que pour celles des deux cyclénones qui suivent, le mode opératoire utilisé a été celui indiqué par Wallach pour la carvénone (2).

Triméthyl-3.5.5-cyclohexène-Δ_2-one 1 (isoacétophorone).



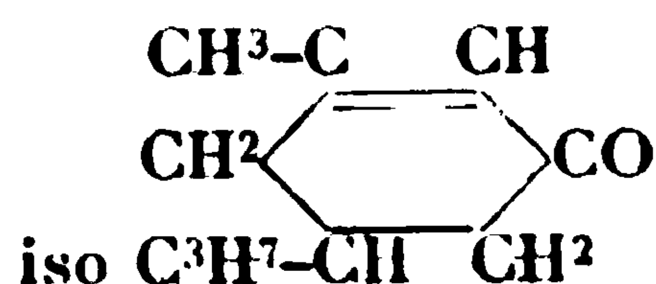
Cette cétone a été obtenue par saponification de l'éther provenant de l'action de l'oxyde de mésityle sur l'acétylacétate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium en solution alcoolique (15). Elle bout à 95° sous 16 mm. et à 137° sous 90 mm.

5 gr. d'isoacétophorone, par condensation molécule à molécule avec la benzaldéhyde, sous l'influence de l'éthylate de sodium, ont donné 6 gr. d'un solide fondant à 78°,5-79° qui est la benzylidénique de l'isoacétophorone.

Analyse. — Trouvé : H 0/0, 8,21 ; C 0/0, 84,75. — Th. pour $C^{16}H^{18}O$ H 0/0, 7,96 ; C 0/0, 84,95.

5 gr. de cette cétone, condensés molécule à molécule avec la benzaldéhyde sous l'influence de l'acide chlorhydrique, ont donné 3 gr. de la même benzylidénique mais n'ont pas fourni de pyronique.

Méthyl-3-isopropyl-5-cyclohexène Δ_2-one 1.



Ce corps a été obtenu par condensation de l'aldéhyde isobutylique et de l'acétylacétate d'éthyle en présence de pipéridine en

(14) Garelli, *Gazz. chim. ital.*, 1893, t. 23, p. 567.
(15) Knœvenagel, *Lieb. Ann.*, 1895, t. 288, p. 325.

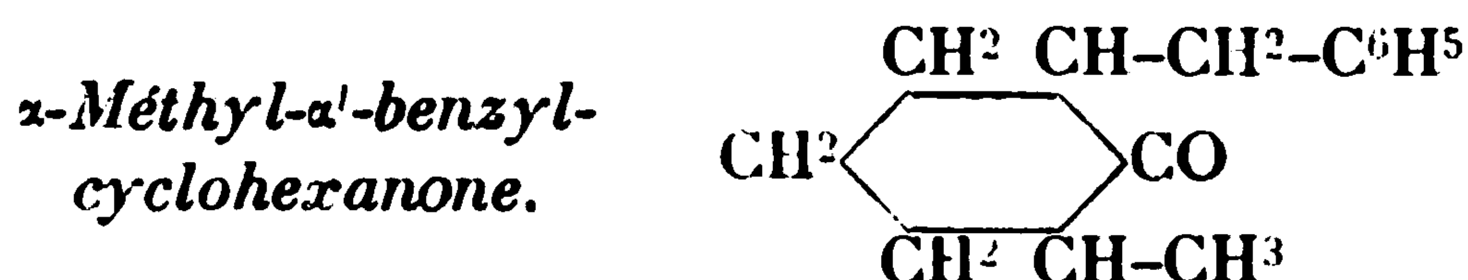
suivant le mode opératoire de Knœvenagel (16). L'éther ainsi obtenu a été saponifié par ébullition avec de la potasse à 20 0/0. Cette cétone bout à 121 sous 16 mm.

Sous l'influence de l'éthylate de sodium, cette cétone (3 gr.) condensée à la benzaldéhyde molécule à molécule, à engendré 2gr,5 de combinaison benzylidénique fondant à 91-92°.

Analyse. — Trouvé : H 0/0, 8,52; C 0/0, 84,63. — Th. pour $C^{17}H^{20}O$ H 0/0, 8,33; C 0/0, 85,00.

La condensation chlorhydrique a donné le même corps, mais avec un très mauvais rendement (1 gr. pour 10 gr. de cétone) et n'a pas fourni de combinaison tétrahydropyronique.

α-Méthyl-α'-benzyl-cyclohexanone.



Cette cétone a été préparée par hydrogénation catalytique soit au platine soit au nickel, de la benzylidène-α-méthylcyclohexanone (F. 60°) obtenue par condensation de la cétone et de l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'éthylate ou du méthylate de sodium.

Hydrogénation au platine (17). 7gr,5 de benzylidénique dissoute dans l'éther anhydre, ont absorbé, par agitation en atmosphère d'hydrogène et en présence de 3 gr. de platine, 1 litre d'hydrogène (volume calculé 0l,92). L'éther chassé à fourni 7 gr. d'un liquide huileux passant à 163-165° sous 16 mm.

Hydrogénation au nickel (méthode de Brochet). 15 gr. de benzylidénique ont été dissous dans 90 cmc. d'alcool et hydrogénés en présence de 2gr,5 de nickel provenant de la calcination du formiate. L'opération a été conduite à la température de 63° environ et a permis de fixer en 70 minutes un volume de 1670 cmc. pour un volume théorique de 1700 cmc. d'hydrogène. Avec un rendement de 90 0/0 nous avons obtenu la cétone benzylée distillant à 167° sous 20 mm.

Analyse. — Trouvé : H 0/0, 9,14; C 0/0, 83,01. — Th. pour $C^{14}H^{18}O$ H 0/0, 8,91 ; C 0/0, 83,16.

Constantes. — $d_{10.5} = 1{,}021$; $n_D^{10.5} = 1{,}5309$. — R. M. Calc., 61,1. Trouvé : 61,2

Condensation avec la benzaldéhyde.

La cétone utilisée a été celle provenant de l'hydrogénation en présence de platine, elle a été mélangée molécule à molécule avec la benzaldéhyde et saturée d'acide chlorhydrique sec à — 15°. A la fin de la saturation le liquide a pris une teinte vert foncé; au bout de 12 heures il était pris en masse ; au bout de 24 heures le solide formé avait une teinte violette. Par traitement au carbonate de sodium, ce solide est devenu blanc. C'est un corps très peu soluble dans l'éther, presque insoluble dans l'alcool même bouillant, enfin

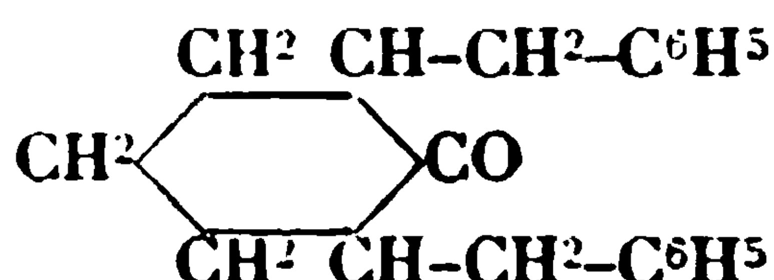
(16) Knœvenagel, *Lieb. Ann.*, 1895, t. **288**, p. 325.

(17) Nous prions M. Vavon de trouver ici nos vifs remerciements pour les hydrogénations au platine qu'il a bien voulu faire réaliser pour nous à son laboratoire.

très soluble dans le benzène. Par cristallisation dans une grande quantité d'alcool on obtient un solide blanc, sableux, fondant à 191° (non corr.) soit 196° (corr.). Le rendement a été théorique par rapport à la benzaldéhyde utilisée.

Analyse. — Trouvé : H 0/0, 7,19; C 0/0, 84,40. — Th. pour $C^{29}H^{24}O^{2}$ H 0/0, 7,07 ; C 0/0, 84,84. — Poids mol. Matière : 0gr,3311; $C^{6}H^{6}$, 14gr,03: Δt : 0,34. — Trouvé : 347. Calc. 396.

α-Benzyl-α'-benzyl-cyclohexanone.



Cette cétone a déjà été préparée par hydrogénation de la dibenzylidènecyclohexanone d'une part par Borsche sous l'influence de platine colloïdal, d'autre part par Garland et Reid en présence d'oxyde de platine colloïdal. D'après Borsche elle fond à 114° (18), d'après Garland et Reid à 122° (19).

Nous avons préparé cette cétone à partir de la même matière-première soit sous l'influence du platine, soit en présence de nickel.

Hydrogénation au platine.

Dans une première opération 5 gr. de dibenzylidènecyclohexanone dissous dans l'éther ont été hydrogénés en présence de 2 gr. de platine. La vitesse d'hydrogénation, très grande au début, a beaucoup diminué quand la moitié de l'hydrogène à fixer, a été absorbée; la quantité calculée d'hydrogène a été captée en deux heures environ. L'élimination de l'éther a fourni une huile incolore qui s'est rapidement prise en masse. Des cristallisations dans l'alcool ont fourni des cristaux lamellaires fondant à point fixe à 103°; après évaporation de l'alcool de cristallisation nous avons trouvé une huile incristallisable.

Analyse du corps fondant à 103°. — Trouvé : H 0/0, 7,94 ; C 0/0, 85,97. — Th. pour $C^{20}H^{22}O$: H 0/0, 7,91 ; C 0/0, 86,33.

Il s'agit donc bien d'une dibenzylcyclohexanone.

Dans une deuxième hydrogénation faite en utilisant 15 gr. de dibenzylidénique, il a été obtenu, avec un rendement de 55 0/0, une dibenzylcyclohexanone fondant à 121-121°,5. A côté des cristaux nous avons encore trouvé une huile distillant de 235 à 240° sous 17 mm., dont nous n'avons pas fait l'étude.

Hydrogénation au nickel.

L'hydrogénation de la dibenzylidènecyclohexanone par la méthode de Brochet, se fait très régulièrement en utilisant le nickel provenant de la calcination du formiate. Cette hydrogénation a été réalisée au sein de l'alcool à la température de 60° environ. Le ren-

(18) Borsche, *D. ch. G.*, 1912, t. 45, p. 46.
(19) Garland et Reid, *Am. chem. Soc.*, 1925, t. 47, p. 2333.

dement en dibenzylcyclohexanone fondant à 121-122° a toujours été quantitatif; nous n'avons jamais remarqué la présence des produits huileux obtenus dans les hydrogénations au platine.

Essais de condensation avec la benzaldéhyde.

1° *Du produit F. 103°.* 1gr,75 de cétone et 0gr,66 d'aldéhyde ont été additionnés d'éther jusqu'à dissolution complète. Après saturation par l'acide chlorhydrique, le liquide a pris une légère teinte rose. Après le traitement habituel et entraînement à la vapeur de l'aldéhyde n'ayant pas réagi, il est resté une huile qui a cristallisé. Les cristaux, qui pesaient 1gr.5, ont fondu à 120°,5 (soit 122°,5 corr.), ils ont été identifiés avec la dibenzylcyclohexanone. Le produit fondant à 103° serait-il une forme peu stable de dibenzylcyclohexanone? Nous ne pouvons préciser ce point car nous ne l'avons isolée que dans *une* hydrogénation au platine.

2° *Du produit F. 122° en milieu benzénique.* 5 gr. de cétone sont mélangés à un excès de benzaldéhyde (10 gr.) puis à 12 gr. de benzène anhydre. Toute la cétone ne s'est pas dissoute mais après passage de l'acide chlorhydrique à la température ambiante, le solide a disparu; après saturation le liquide avait une teinte orangée. Après le traitement habituel nous avons récupéré toute la cétone mise en œuvre.

3° *Du produit F. 122° par condensation à chaud.* 5 gr. de cétone et 3gr,8 de benzaldéhyde ont été saturés d'acide chlorhydrique à la température de 70-75°. Après 48 heures de contact le traitement habituel a fait retrouver toute la cétone inaltérée.

Nous n'avons donc pas pu condenser la dibenzylcyclohexanone avec l'aldéhyde benzoïque.

(Faculté des Sciences de Nancy.)

N° 145. — Sur quelques aldéhydes à fonction éther-oxyde; par M. Sébastien SABETAY.

(14.10.1929.)

L'importance toujours croissante des aldéhydes et des cétones dans la parfumerie et leurs applications étendues dans des compositions diverses ont donné une impulsion nouvelle à la synthèse de ces classes de corps. A côté des nouvelles méthodes de synthèse, des modifications apportées aux vieilles méthodes ont élargi ce domaine de choix du chercheur dans les parfums, soit en introduisant dans la molécule des fonctions nouvelles, soit en accumulant des osmophores qui modifient plus ou moins les qualités d'odeur de l'osmophore principal. Les aldéhydes à fonction éther-oxyde, si elles ont été étudiées depuis longtemps dans la série phénolique (1) ne semblent pas l'avoir été dans la série aliphatique ou la série aromatique aliphatique (2), séries où se trouvent les radicaux des

(1) AUTENRIETH, *D. ch. G.*, 1891, t. **24**, p. 162. — C. POMERANZ, *Monatsh.*, 1894, t. **15**, p. 741. — R. STŒRMER, *D. ch. G.*, 1897, t. **30**, p. 1703. — J. HESSE, *D. ch. G.*, 1897, t. **30**, p. 1438.— R. STŒRMER, *Ann.. Chem.*, 1900, t. **312**, p. 237.

(2) Les cétones à fonction éther-oxyde correspondantes ont fait l'objet d'un mémoire paru dans le *Bull. Soc. Ch. France* (4), 1929, t. **45**, p. 534.

alcools principalement employés dans la parfumerie : le géranyle. le rhodinyle, l'octyle, le phényléthyle, le phénylpropyle, etc. On sait que la préparation des phénoxyacétaldéhydes s'effectue par saponification de leurs acétals qu'on obtient à leur toar en chauffant les dérivés sodés des phénols avec le chloracétal $ClCH^2.CH < {OC^2H^5 \atop OC^2H^5}$ en présence d'alcool et sous pression.

Nous avons trouvé qu'on peut introduire le reste acétalyle dans la molécule des alcools et des phénols en chauffant le phénol ou l'alcool à la pression ordinaire en présence de potasse avec le chloracétal et en ajoutant un peu de cuivre porphyrisé comme Ullmann l'indique dans sa méthode (le bromacétal conviendrait mieux mais le chloracéral étant un produit courant, nous nous sommes arrêtés à ce dernier). Après un chauffage de quelques heures, vers 160-180°, on verse dans l'eau, on décante et on distille. Le chloracétal et l'alcool non entrés en réaction se récupèrent facilement, leurs points d'ébullition étant dans la plupart des cas assez distincts. L'oxyacétal $ROCH^2.CH(OC^2H^5)^2$ passant toujours 30-40° plus haut que l'alcool de départ, on peut le purifier par simple distillation. Un chauffage de 4 à 6 heures suffit pour donner. dans le cas des phénols, un rendement de 50-60 0/0. Le rendement est moindre dans le cas des alcools mais il pourra certainement être augmenté, soit en prolongeant la durée de chauffe, soit en élevant la température de réaction (3). L'hydrolyse des acétals s'opère par chauffage à l'ébullition avec de l'eau contenant de 2,5 jusqu'à 30 0/0 d'acide sulfurique d'après la fragilité des alcools mis en œuvre. Les aldéhydes formées, ou éventuellement dans la série des phénols les hydrates d'aldéhydes, sont séparées de l'acétal non saponifié par distillation dans le vide (on sait que les hydrates d'aldéhydes perdent leur eau par distillation). Le point d'ébullition des oxyaldéhydes se trouve entre celui de l'alcool et de l'oxy-acétal. La même méthode de travail appliquée aux alcools secondaires (cyclohexanol par exemple) aboutit à des rendements assez faibles. La cyclohexyloxy-acétaldéhyde (le corps correspondant à la cyclohexyloxyacétone décrite dans un mémoire précédent) possède une odeur franchement mauvaise. Avec les alcools tertiaires (linalol) le rendement a été nul. Dans le cas des éthers-sels (salicylate de méthyle) il faut compter avec une saponification du groupement éther-sel.

Si l'on préfère soumettre à l'action du chloracétal des alcoolates tout faits, il vaut mieux préparer ceux-ci par une méthode déjà décrite mais apparemment peu connue dans les laboratoires. Il suffit de préparer de l'éthylate de sodium en solution éthanolique,

(3) Le rendement dépend aussi de la solubilité de la potasse dans les alcools étudiés. Ces solutions se comportent comme les alcoolates. La potasse étant très soluble dans l'alcool benzylique, on obtient par cette méthode un rendement supérieur à 50 0/0 en acétal de l'ald. benzyloxyacétique, tandis qu'avec les autres alcools les rendements sont beaucoup plus faibles. Dans les autres cas il est préférable de préparer directement les dérivés sodés des alcools et les soumettre ultérieurement à l'action du chloracétal. Dans le cas des phénols le chauffage direct avec KOH paraît plus simple.

d'ajouter l'alcool à poids moléculaire élevé (géraniol, rhodinol, citronellol, etc.) et de distiller dans le vide (à la fin sous 5 mm.) l'éthanol en excès, et l'éthanol provenant du déplacement dans l'éthanolate par l'alcool supérieur. On obtient une masse jaunâtre consistant en rhodinolate, citronellollate, géraniolate, etc. de sodium, qu'on chauffe avec le chloracétal. Ces procédés de déplacement d'un alcool par un autre peuvent être aussi étendus aux alcools secondaires; mais naturellement on doit choisir l'alcool à déplacer dans chaque cas particulier. Un troisième procédé de préparation des alcoolates alcalins consiste à traiter les alcools par la potasse et à distiller dans le vide (éventuellement au moyen d'un azéotrope) l'eau qui se forme (4). Cette dernière méthode a été appliquée dans quelques cas; les détails suivront dans un mémoire ultérieur.

Si l'action des alcalis sur les alcools saturés est sans danger (exception faite pour l'alcool β-phényléthylique qui se transforme en styrolène) il n'en est pas de même avec les alcools et les phénols non saturés et spécialement avec les alcools terpéniques. Il suffit de peu de chose pour que la double liaison de ces corps se déplace (5); c'est pour ce motif que dans nos aldéhydes citronellyloxy-, rhodinyloxy-, etc. acétiques, les doubles liaisons peuvent avoir subi quelque déplacement. Nous n'avons pas étudié cette question assez pénible surtout dans le cas des équilibres, et par conséquent nous faisons toute réserve sur la position des doubles liaisons.

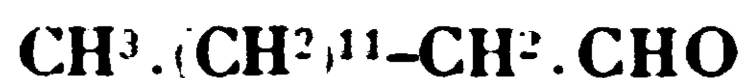
Si l'on se place au point de vue odeur, il est à remarquer que les parfumeurs n'ont pas fait jusqu'ici beaucoup de cas du pouvoir odorant de la fonction éther-oxyde -OR liée à une molécule aliphatique. A part l'éther méthylique du géraniol, les éthers isoamyliques et isobutyliques de l'alcool benzylique (gardenia synthétique) et quelques autres, la fonction éther-oxyde était considérée comme ne réservant aucune surprise. Il n'en est plus du tout de même si à la fonction éther-oxyde se superpose une fonction aldéhyde. Si dans la série aromatique l'odeur quoique forte reste monotone, dans la série aliphatique l'effet odorant est beaucoup plus intéressant. L'élément -O- sert en quelque sorte de tampon entre l'alcoyle R et le reste aldéhydique -CH^2CHO, car on constate alors que l'odeur aldéhydique grasse coexiste à côté de l'odeur de l'alcool de départ. (L'exemple le plus frappant est celui de l'aldéhyde rhodinyloxy-acétique.) C'est sous cet aspect que les aldéhydes à fonction éther-oxyde dans la série aliphatique sont intéressantes au point de vue odeur — cet exemple avec un -O-, « tampon odorant », n'ayant pas été signalé jusqu'à présent. Si l'on veut se rendre compte du changement que l'élément -O- peut produire dans

(4) B. F., 628.976. — G. Deismann; B. F. 653.818, — Alex. Wacker, *Ges. f. électrochem. Ind.*, *Chem. Zentr.*, 1929, t. 1, p. 3036. — *U. S. P.*, 1.712.830, National Aniline and Chem. Co.

(5) Voir aussi un travail de Zelinsky et Lewina, *D. ch. G.*, 1929, t. 62, p. 1861, qui démontrent que la double liaison des tétra-hydroterpènes aliphatiqnes (diméthyl-2.6-octène-(7) se déplace même par contact avec l'amiante palladiée à des températures peu élevées (200°).

l'odeur, il suffit de comparer deux aldéhydes en C^{14}, la laurinyloxy-acétaldéhyde (I) et la myristinaldéhyde (II) (6).


$CH^3.(CH^2)^{11}-O-CH^2.CHO$ (I)


$CH^3.(CH^2)^{11}-CH^2.CHO$ (II)

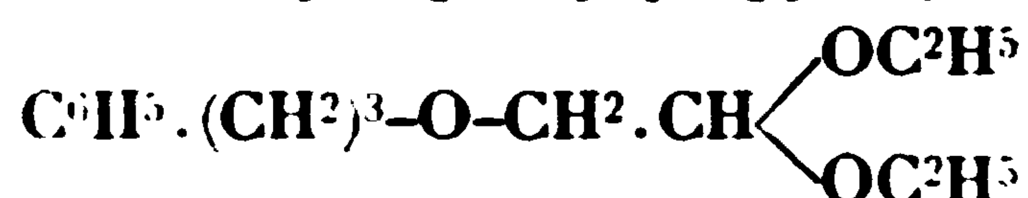
La première possède une odeur grasse tenace, la seconde une odeur très faible,

Les oxyaldéhydes ainsi préparées recolorent la fuchsine décolorée, noircissent instantanément à froid le nitrate d'argent ammoniacal (réactif de Tollens) et donnent des semicarbazones. Elles possèdent une odeur forte très tenace, plus intéressante si le radical R appartient à la série aliphatique, ou aromatique-aliphatique, que s'il appartient à la série aromatique ou hydroaromatique. L'aldéhyde *n*-octyloxy-acétique possède une odeur extrêmement forte ; les géranyloxy- et rhodinyloxy- acétaldéhydes des odeurs rosées très tenaces quoique un peu piquantes. En général on peut constater que l'odeur de l'alcool de départ et l'odeur grasse coexistent.

Nous poursuivons l'étude des oxy-aldéhydes aliphatiques, soit à partir du chloracétal, soit à partir des homologues. Nous espérons donner sous peu les constantes exactes des oxyaldéhydes purifiées au moyen de leurs semicarbazones ou de leurs combinaisons bisulfitiques.

PARTIE EXPÉRIMENTALE (7).

Acétal de l'aldéhyde phénylpropyloxyacétique.


$C^6H^5.(CH^2)^3-O-CH^2.CH(OC^2H^5)_2$

On chauffe à l'ébullition pendant 7 h. au bain d'huile un mélange équimoléculaire d'alcool phénylpropylique et de chloracétal additionné de 1 à 1,5 mol. de KOH pulv. et un peu de cuivre porphyrisé. Verser dans l'eau, décanter ou mieux extraire à l'éther, laver l'éther, sécher sur du SO^4Na^2, chasser l'éther et distiller. Le chloracétal passe d'abord, puis l'alcool phénylpropylique, ensuite l'oxyacétal. Ce dernier redistillé passe sous 7 mm. à 146-149°. C'est un liquide incolore, de saveur amère brûlante. Il ne rougit pas la fuchsine bisulfitée; $n_D^{19} = 1,4798$, $D_{19} = 0,9785$, Rm. calc. 72,79: Tr. 73,20. Le dosage de l'éthoxyle d'après Zeisel montre la présence de deux éthoxyles.

Aldéhyde phénylpropyloxyacétique (8)


$C^6H^5.(CH^2)^3-O-CH^2.CHO$

On hydrolyse l'acétal décrit ci-dessus en chauffant à reflux avec de l'acide sulfurique étendu. Extraire à l'éther, laver au bicarbo-

(6) J. v. BRAUN et E. ANTON, *D. ch. G.*, 1929, t. **62**, p. 1489.

(7) Les aldéhydes décrites plus bas font l'objet d'un brevet de la Parfumerie Houbigant et de M. S. Sabetay.

(8) Ces aldéhydes peuvent être considérées aussi comme éthers oxydes de l'aldéhyde glycolique. On pourrait les dénommer : éthers phényl-propyliques de l'aldéhyde glycolique, etc.

nate, sécher et chasser l'éther. $Eb_6 = 130\text{-}131°$. Si l'hydrolyse n'est pas complète on récupère une partie de l'acétal. L'aldéhyde rougit la fuchsine décolorée, noircit le nitrate d'argent ammoniacal, et donne une *semicarbazone* qui, cristallisée plusieurs fois dans l'eau, fond à 120° (bloc Maquenne). La semicarbazone est soluble dans les alcools méthylique et éthylique à froid et dans l'acétate d'éthyle et l'éther à chaud.

Dosage de l'azote d'après Veibel (9) : (dosage d'un N des trois par chauffage avec SO^4H^2 étendu) : 0,1216 gr. subst. corr. à $5^{cc},32$ SO^4H^2 $n/10$. Calc. p. 1 N dans $C^{12}H^{17}O^2N^3$: $5^{cc},17$.

Acétal de l'aldéhyde n-octyloxyacétique.

On part de l'alcool *n*-octylique et du chloracétal en appliquant le même mode opératoire que précédemment. (Il faut faire attention que les ballons — surtout s'ils sont en pyrex — s'altèrent au bout de quelques opérations.) Liquide incolore, ne colorant pas le réactif de Schiff. $Eb_5 = 121°,5\text{-}122°$, $n_D^{13,5} = 1,4286$. $D^{13,5} = 0,8823$, Rm. calc. 71,77, tr. 71,89.

Aldéhyde n-octyloxyacétique.

L'acétal est assez résistant en présence de l'acide sulfurique dilué. Pour obtenir l'hydrolyse on chauffe à reflux avec 100 cc. H^2O contenant 15 cc. SO^4H^2 conc. Extraire à l'éther, laver au bicarbonate, etc. $Eb_6 = 93\text{-}94°$. Si la durée de chauffage a été trop courte on récupère une partie de l'acétal. L'aldéhyde rougit la fuchsine bisulfitée, noircit le nitrate d'argent ammoniacal, réduit la liqueur de Fehling à chaud, et donne une *semicarbazone* qu'on peut faire cristalliser dans le méthanol aqueux exempt d'acétone. La semicarbazone est insoluble dans l'eau, soluble dans le chloroforme, l'acétate d'éthyle, l'éthanol et l'éther. L'odeur de l'aldéhyde *n*-octyloxyacétique est très forte et très tenace.

Par le même procédé on obtient les acétals des aldéhydes géranyloxy-, rhodinyloxy-, et phényléthyloxy-acétiques, qu'on hydrolyse par de l'acide sulfurique très étendu.

Acétal de l'aldéhyde méthoxy-1-phénoxyacétique.

Dans un mélange équimoléculaire de gaïacol et de chloracétal additionné d'un peu de cuivre porphyrisé on ajoute là $1^{mol},5$ de KOH pulvérisée. Le tout se prend en masse avec dégagement de chaleur. On chauffe à reflux au bain d'huile pendant 8 h. On verse dans l'eau, on extrait à l'éther si nécessaire, on sèche, etc. Par distillation on sépare d'abord le chloracétal. L'oxyacétal passe sous 22 mm. entre 168-171°. Redistillé il passe à 167-168° sous 19 mm. Rendement = 46 gr. à partir de 47 gr. de gaïacol. $n_D^{20} = 1,4937$. $D_{20} = 1,059$. Rm. calc. 65,20, tr. 66,09. On sait que la présence des OCH^3 phénoliques produit des exaltations (doubles liaisons conjug. -O-) (10).

(9) S. Veibel, *Bull. Soc. chim.*, (4), 1927, t. 41, p. 1410.
(10) F. Eisenlohr, *Spektrochemie organischer Verb.*, 1912, p. 152.

Le dosage, d'après Zeisel, montre la présence de deux éthoxyles et d'un méthoxyle. L'acétal possède une saveur amère brûlante. Il ne rougit pas le réactif de Schiff.

Aldéhyde méthoxy-1-phénoxyacétique (aldéhyde gaïacyloxyacétique).

On hydrolyse l'acétal en chauffant avec l'acide sulfurique étendu. Au bout de 10 min. la solution devient complètement claire. Après avoir chauffé un temps suffisant, on refroidit et extrait à l'éther l'huile épaisse qui s'est formée. L'aldéhyde distille sous 6 mm. à 120-121°. Elle ne tarde pas à se prendre en une masse de cristaux blancs. Elle rougit la fuchsine bisulfitée, noircit le nitrate d'argent ammoniacal et donne une *semicarbazone* qu'on fait cristalliser dans l'eau bouillante, F. 153° (bloc Maquenne). Soluble dans le chloroforme à froid, dans les alcools méthylique et éthylique et dans l'acétate d'éthyle à chaud; modérément soluble dans l'éther à chaud.

Dosage de l'azote (Veibel) = 0gr,2205 subst. corr. à 9cc,94 SO^4H^2 $n/10$. Calc. pour 1 N dans $C^{10}H^{13}O^3N^3$: 9cc,88.

Acétal de l'aldéhyde méthoxy-4-phénoxyacétique

On part de l'éther monométhylique de l'hydroquinone et on procède comme dans le cas du gaïacol. $Eb_{15} = 166\text{-}168°$. (R. Stoermer (11) qui l'a préparé pour la première fois donne $Eb_{38} = 192\text{-}194°$.) L'indice de réfraction et la densité n'ont pas été déterminés par cet auteur; nous avons trouvé : $n_D^{20} = 1{,}4954$, $D_{20} = 1{,}058$. Rm. calc. 65,20, tr. 66,26. (Pour l'exaltation voir (10).)

Aldéhyde méthoxy-4-phénoxyacétique.

Chauffé à reflux avec l'acide sulfurique étendu l'acétal se transforme en une masse de cristaux blancs, probablement l'hydrate d'aldéhyde décrit par Stoermer (11). On extrait à l'éther, on lave au bicarbonate, etc. Par distillation l'hydrate perd son eau et l'aldéhyde distille sous 14 mm. à 143-144° sous forme d'une huile faiblement teintée en jaune et qui se prend en masse. $n_D^{20} = 1{,}5388$ (surfusion), $D_{20} = 1{,}176$ (surfusion). Rm calc. 43,45, tr. 44,21. L'aldéhyde donne un précipité avec le bisulfite, rougit la fuchsine bisulfitée et noircit le nitrate d'argent ammoniacal. Elle possède une saveur piquante. La *semicarbazone* cristallisée dans le méthanol aqueux exempt d'acétone fond à 168-169° (bloc Maquenne). Elle est soluble dans le chloroforme à chaud et insoluble dans l'eau et l'éther.

Dosage de l'azote (Veibel). — 0gr,1018 subst. corr. à 4cc,64 SO^4H^2 $n/10$. Calc. pour 1 N dans $C^{10}H^{13}O^3N^3$: 4cc,56.

Acétal de l'aldéhyde eugényloxy- (ou isoeugényloxy-) *acétique*.

A partir de 55 gr. d'eugénol nous avons obtenu 50 gr. d'acétal. Il est probable que notre acétal est partiellement ou totalement

(11) R. Stoermer, *Ann. d. Chem.*, 1900, t. 312, p. 237.

formé par l'acétal correspondant à l'isoeugénol, l'eugénol s'isomérisant en isoeugénol sous l'influence de la potasse, $Eb_6 = 175\text{-}176°$, $n_D^{21} = 1{,}5116$, $D_{21} = 1{,}036$.

Aldéhyde eugényloxy- (ou isoeugényloxy-) *acétique.*

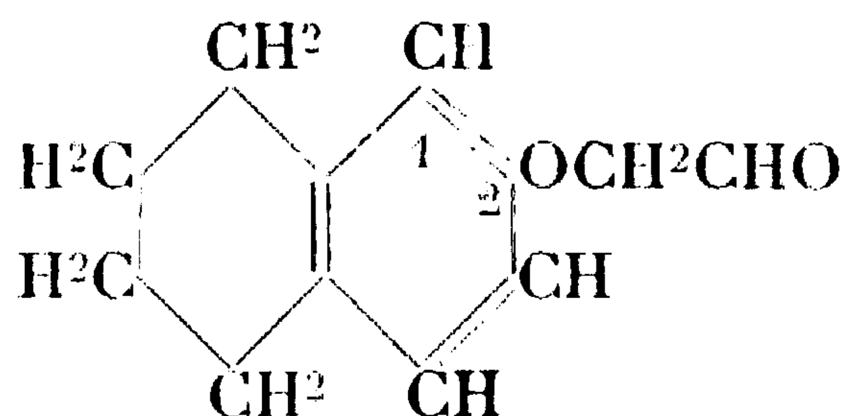
Si on saponifie l'acétal avec un acide sulfurique trop dilué on récupère intégralement la matière première. En opérant avec un acide plus concentré on obtient une huile épaisse qui distillée dans le vide se décompose en se résinifiant. Nous nous sommes contenté de faire la *semicarbazone* qui cristallise en jolis cristaux dans le méthanol exempt d'acétone, F. 189-189°,5 (bloc Maquenne). Soluble à chaud dans l'alcool éthylique et l'acétate d'éthyle, insoluble dans l'eau et l'éther. Décolore le brome chloroformique.

Dosage de l'azote (Veibel). — $0^{gr},2252$ subst. corr. à $8^{cc},58$ SO^4H^2 $n/10$. Calc. pour 1 N dans $C^{13}H^{17}O^3N^3$: $8^{cc},55$.

Acétal de l'aldéhyde tétraloxy-2-acétique.

On chauffe à reflux pendant 8 h. un mélange de 64 gr. de chloracétal + 62 gr. tétralol-2, + 33 gr. KOH finement pulvérisé + 1 gr. de cuivre porphyrisé. Les constantes de l'acétal sont : $Eb_6 = 172\text{-}174°$, $n_D^{20} = 1{,}5114$, $D_{20} = 1{,}043$. Rm tr. 75,96. Calc. pour $C^{16}H^{24}O^3$: $|\bar{5} = 75{,}21$. L'acétal est un liquide assez visqueux, de saveur grasse, d'odeur faible.

Aldéhyde tétraloxy-2-acétique



On saponifie l'acétal par chauffage avec l'acide sulfurique dilué additionné d'un peu d'acide acétique. Extraire à l'éther, bien laver au bicarbonate, sécher et rectifier. La fraction correspondant à l'aldéhyde est transformée en combinaison bisulfitique qu'on essore et qu'on lave bien à l'alcool et à l'éther. Par traitement à la soude on régénère l'aldéhyde qui passe à 150-151° sous 7 mm. C'est un liquide à odeur forte et agréable qui colore instantanément le réactif de Schiff. La *semicarbazone* cristallisée dans le méthanol absolu ou le méthanol aqueux fond à 168°,5 (bloc Maquenne).

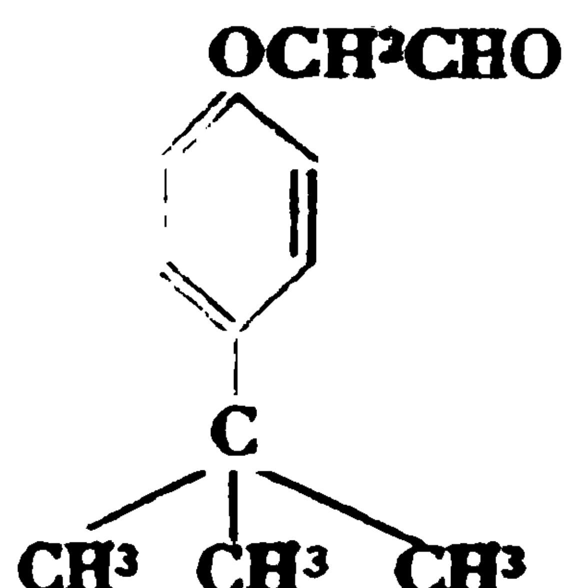
Dosage de l'azote (Veibel). — $0^{gr},1069$ subst. corr. à $4^{cc},20$ SO^4H^2 $n/10$. Calc. pour 1 N dans $C^{13}H^{17}O^2N^3$: $4^{cc},32$.

Acétal de l'aldéhyde p-pseudobutyl-phénoxyacétique.

Les constantes de cet acétal sont : $Eb_5 = 151\text{–}152°$, $n_D^{15} = 1{,}4866$, $D_{15} = 0{,}9740$. C'est un liquide assez visqueux à odeur faible.

Dosage de l'éthoxyle (Zeisel, avec titrage final au sulfocyanure). — $0^{gr},2100$ subst. corresp. à $15^{cc},80$ NO^3Ag $n/10$. Calc. pour $C^{16}H^{26}O^3$: $15^{cc},78$.

Aldéhyde p-*pseudobutyl-phénoxyacétique*



On chauffe à l'ébullition pendant une henre et demie 15 gr. d'acétal avec 100 cc. d'eau additionnée de 15 cc. d'acide sulfurique concentré et 10 cc. d'acide acétique. Extraire à l'éther, bien laver an bicarbonate, etc. L'aldéhyde passe sous 5 mm. à 122-123°. Rendement 8 gr. $n_D^{20} = 1{,}5142$, $D_{20} = 1{,}024$. Odeur agréable, forte et tenace. Quelques gouttes de l'aldéhyde frottées à l'air avec nne baguette se transforment en une masse blanche constituée très probablement par l'hydrate d'aldéhyde. L'aldéhyde *p*-pseudo-butyl-phénoxyacétique est un liquide de saveur brûlante. Elle colore immédiatement le réactif de Schiff, et donne des précipités avec la semicarbazide, la phénylhydrazine et le bisulfite. En faisant cristalliser la *semicarbazone* dans le méthanol absolu exempt d'acétone le point de fusion se fixe à 190-191° (bloc Maquenne).

Acétal de l'aldéhyde citronnellyloxyacétique.

On prépare d'abord l'éthylate de sodium à partir d'une mol. de sodium et d'alcool absolu et on ajoute un peu plus d'une mol. de citronnellol. On chasse l'alcool en excès dans le vide, à la fin sous pression réduite (5 mm.) en chauffant sur un bain d'huile. Le résidu jaunâtre est chauffé pendant plusieurs heures suivant la manière déjà décrite avec le chloracétal en présence de cuivre porphyrisé. Après traitement à l'eau, extraction à l'éther, lavage et distillation de l'éther, on obtient l'acétal de l'aldéhyde citronnellyloxyacétique sous forme d'huile décolorant le brome chloroformique et possédant les constantes suivantes : $Eb_8 = 147\text{-}149°$, $n_D^{19} = 1{,}4438$, $D_{19} = 0{,}8911$. Rm tr. 81,14. Calc. pour $C^{16}H^{32}O^3$: $\digamma = 80{,}54$.

Aldéhyde citronnellyloxyacétique.

L'hydrolyse s'effectue par chauffage avec SO^4H^2 dilué + CH^3COOH, de préférence en agitant fortement. Après extraction à l'éther et lavage au bicarbonate on obtient par distillation une huile d'odeur forte, agréable et tenace, qui bout à 128-130° sous 12 mm.

Une méthode identique appliquée à quelques autres alcools a permis la préparation des corps suivants :

Acétal de l'aldéhyde rhodinyloxyacétique $Eb_8 = 143\text{-}147°$ qui par hydrolyse donne l'aldéhyde rhodinyloxyacétique, $Eb_5 = 112\text{-}116°$, à odeur très tenace et agréable.

Acétal de l'aldéhyde néryloxyacétique (12) et *aldéhyde néryloxyacétique*.

(12) Dans ces deux cas nous avons obtenu à côté des oxyacétals des corps dont le point d'ébullition est supérieur à 200° (sous 6 mm.) et dont nous n'avons pas déterminé la constitution.

Acétal de l'aldéhyde géranyloxyacétique (12) et *aldéhyde géranyloxyacétique.*

Acétal de l'aldéhyde lauriny loxyacétique (*n-dodécyloxyacétique*). $Eb_8 = 176°$, $n_D^{20} = 1,4335$, $D_{20} = 0,8697$, Rm = 90,43. Calc. 90,25, qui par hydrolyse donne l'*aldéhyde lauriny loxyacétique*, $Eb_9 = 155\text{-}156°$, F. 16-17°, $D_{21} = 1.4400$.

Acétal de l'aldéhyde cyclohexyloxyacétique, $Eb_{6.5} = 107\text{-}108°$, $n_D^{20} = 1,4382$, $D_{20} = 0,9400$. Rm tr. 60,40. Calc. pour $C^{12}H^{24}O^3$: $60^{cc},34$, et par hydrolyse ménagée l'*aldéhyde cyclohexloxyacétique.*

Acétal de l'aldéhyde linalyloxyacétique. On prépare d'abord le linanolate de sodium en faisant agir le sodium sur la solution éthérée du linalol. On chasse ensuite l'éther et on soumet le résidu à l'action du chloracétal. On obtient ainsi l'acétal de l'aldéhyde linalyloxyacétique, $Eb_5 = 128\text{-}130°$, $n_D^{20} = 1,4456$, que nous n'avons pas encore réussi à saponifier sans provoquer une décomposition avancée.

(Laboratoire de Recherches de la Parfumerie Houbigant, Paris.)

N° 146. — Sur la présence de la β-ionone dans un produit naturel; par M. Sébastien SABETAY.

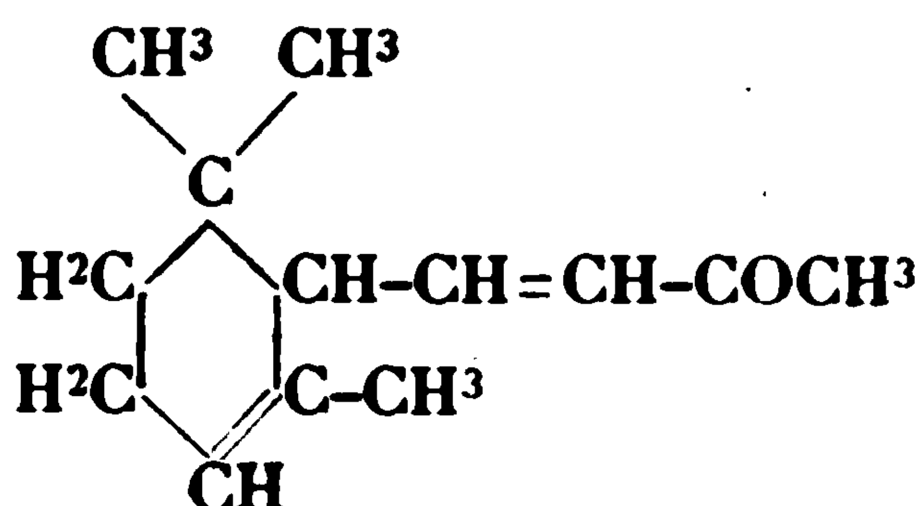
(14.10.1929.)

Depuis les mémorables travaux de Tiemann et Krüger en 1893, sur la synthèse des cétones à odeur de violette, bien des essais ont été tentés pour identifier les ionones dans les huiles essentielles. On ne peut pas dire que cette identification ait été réalisée jusqu'à présent avec certitude (1), et si l'irone (2) — un isomère des ionones — a été trouvée dans les racines d'iris, l'obtention des ionones est surtout restée un triomphe pour la pure synthèse organique appliquée à la parfumerie. Aucun passage des ionones aux irones n'ayant pu être réalisé dans le laboratoire, on s'explique ainsi aisément la différence extraordinaire de prix qui existe entre les ionones synthétiques et l'irone naturelle. Quoi qu'il en soit, rien ne permettait de déclarer *a priori* que la présence des ionones dans les produits naturels fût impossible.

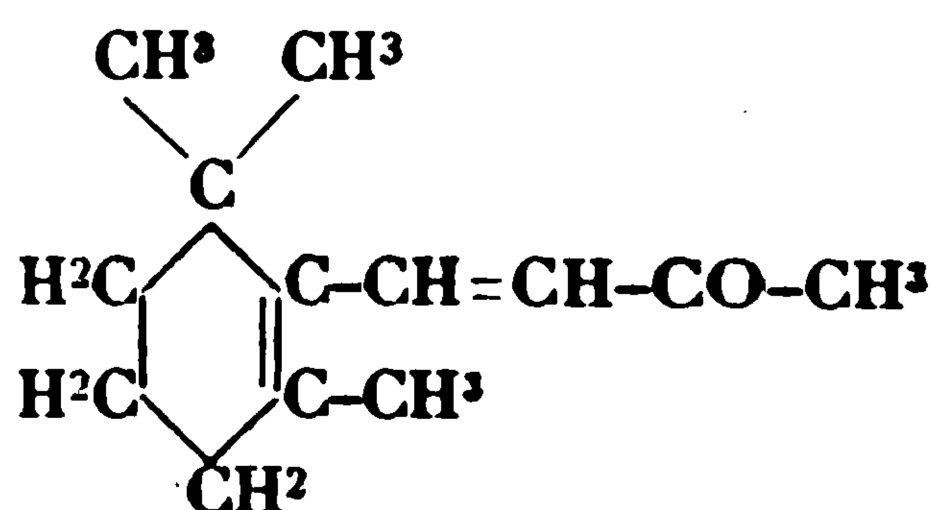
On connaît à l'heure actuelle les trois isomères possibles de l'irone, qui diffèrent par la position de la double liaison dans le noyau hydroaromatique. Le nombre des isomères est encore plus grand si on tient compte des modifications optiques possibles, mais cette question n'étant pas élucidée nous nous contentons d'énumérer les isomères qu'on connaît assez bien. L'α-ionone, la β-ionone (iso-ionone), l'α-irone et la β-irone.

(1) Gildemeister, dans la troisième édition de son « *Die ätherischen Oele* » (Leipzig 1928, Verlag Schimmel u. Co), s'exprime ainsi : « Dieser in der natur bisher noch nicht mit Sicherheit nachgewiesene Riechstoff... »

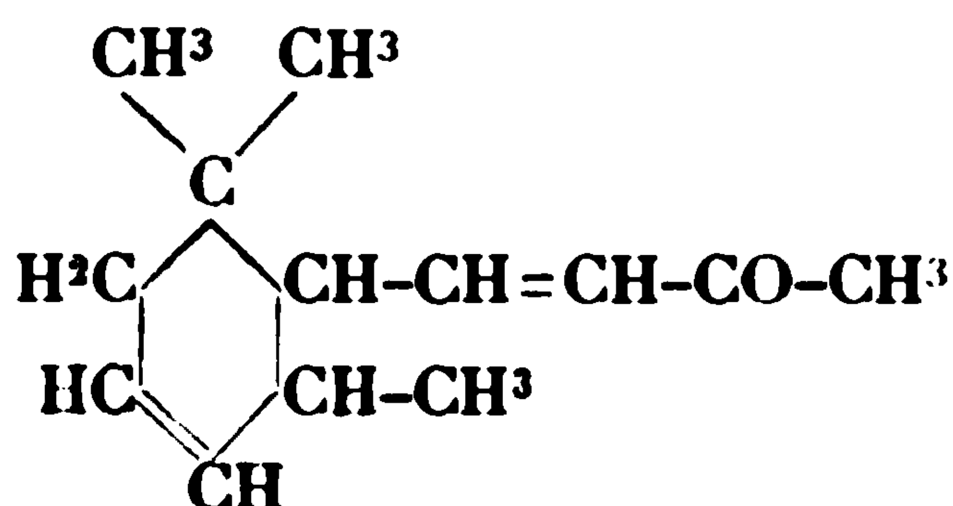
(2) L'activité optique de l'irone n'est peut-être pas sans influence sur son odeur. Le passage réciproque de l'α-ionone à la β-ionone a déjà été réalisé.



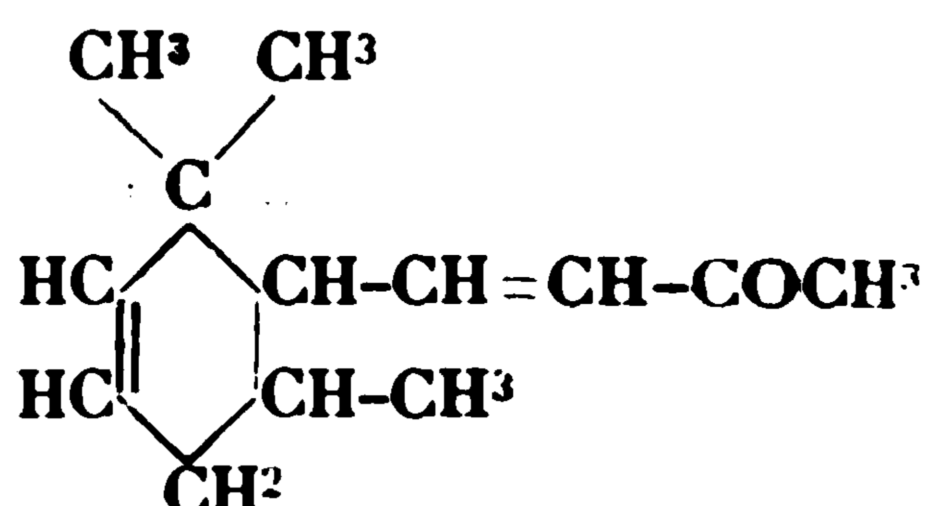
α-Ionone.



β-Ionone.



α-Irone.



β-Irone.

La direction de la Parfumerie Houbigant ayant mis à notre disposition un échantillon important d'essence concrète de Boronia provenant d'une grande maison australienne, nous avons pu en faire une étude analytique assez complète. L'analyse préliminaire de cette essence — à consistance de beurre, de couleur verte, d'odeur forte et caractéristique — nous permit de l'identifier aisément comme essence concrète de Boronia megastigma Nees étudiée tout récemment par Penfold et Philipps (3). Les différences botaniques des espèces de Boronia entraînent des différences surprenantes dans la composition chimique (4). La Boronia pinnata, var. citriodora, contient 80-82 0/0 de citronellol; la Boronia safrolifera, 70-75 0/0 de safrol; la Boronia Muelleri, 70 0/0 d'élémicine; la Boronia pinnata Smith, principalement des terpènes; la Boronia thuyona, 90 0/0 de thuyone; la Boronia dentigeroïdes est riche en ocimène, *d*-limonène, *d*.α-pinène, etc.

L'essence concrète de Boronia megastigma, une rutacée de l'ouest australien, présente d'après Penfold et Philipps, les caractères suivants : F. 35-41°, $D_{15}=0,8989-0,9189$, $n_D^{38}=1,4752-1,4852$; I. A. $=22,8-30,5$; I. S. $=95,9-109,3$; I. E. (après acétylation) 136,5-149,00. Ils ont pu déceler les substances suivantes : du triacontane, F. 64°, un glycéride des acides palmitique et stéarique, des phytostérols, des acides palmitique, formique et caprylique, de petites quantités d'alcool éthylique et de formiate d'éthyle, des composés phénoliques non identifiés. L'huile concrète soumise à la distillation leur a donné entre autres des fractions à point d'ébullition élevé consistant en alcools et cétones : elles ont une odeur caractéristique de β-ionone et fournissent une semicarbazone dont le point de fusion 145-146° est très rapproché de celui de la β-ionone F. 148-149°. Les éléments d'identification invoqués par les auteurs ci-dessus se réduisant simplement à l'analogie d'odeur et à une concordance, peut-être fortuite, du point de fusiou de la semicar-

(3) Penfold et Philipps, *J. of the Royal Soc. of Western Australia*, 1928, t. 14, p. 1, cités d'après Schimmels, *Ber.* (1929).
(4) *Perf. and Ess. Oil. Rec.*, 1929, t. 20, p. 113.

bazone, il nous a paru intéressant d'étudier particulièrement la fraction cétonique de l'essence de Boronia megastigma.

500 gr. d'essence concrète ont été entraînés à la vapeur. Des glycérides et des paraffines, on a ainsi séparé 135 gr. d'huile essentielle. Les eaux d'entraînement ont été conservées et étudiées à part. Les caractères de l'huile essentielle sont : couleur vert-jaune, saveur amère, $n_D^{21.5} = 1,4694$, $D^{25} = 0,859$, $\alpha_D = -5,20$. Par distillation dans le vide on a d'abord séparé les têtes terpéniques $Eb_{23} < 110°$ (5), puis une petite fraction moyenne et enfin 56 gr. d'une fraction $Eb_{15} = 135\text{-}160°$, à odeur très agréable. Dans le ballon à distiller il est resté un résidu solide à odeur de graisse. La fraction $Eb_{15} = 135\text{-}160°$ a été fractionnée dans le vide à plusieurs reprises et finalement séparée en deux fractions : $Eb_{10} = 131\text{-}135°$, 28 gr. $n_D^{25} = 1,4910$, optiquement inactive, et $Eb_7 = 130\text{-}134°$, 19 gr., $n_D^{23} = 1,4690$. Les deux fractions ont réagi avec la semicarbazide. La concentration en « boronione » nous paraissant plus forte dans la première fraction nous avons transformé 9 gr. de celle-ci en semicarbazone par traitement avec le chlorhydrate de semi-carbazide + acétate de potassium en solution hydro-alcoolique et nous avons obtenu avec un rendement excellent une semicarbazone (6) que nous avons fait cristalliser à plusieurs reprises dans le méthanol aqueux exempt d'acétone. Le point de fusion s'est fixé à 149° (bloc Maquenne). On n'a pas constaté de dépression du point de fusion par mélange avec la semicarbazone de la β-ionone. Exposée à l'air, la semicarbazone de la boronione a tendance à jaunir (Tiemann a observé le même phénomène pour la semicarbazone de la β-ionone). La forme cristalline au microscope est la même pour les deux semicarbazones.

Analyse. — Subst., 0gr,02017 : CO^2, 0gr,5021 ; H^2O, 0gr,1698. C 0/0, 67,89 ; H 0/0, 9,42. — Calculé pour $C^{14}H^{23}ON^3$: C 0/0, 67,42 ; H 0/0, 9,30.

Par traitement à l'acide sulfurique dilué, la semicarbazone régénère la boronione qui surnage sous forme d'huile. Après extraction à l'éther et lavage au bicarbonate, on chasse l'éther et on distille le résidu sous le vide. La boronione passe sous 10 mm. à 127-128°. Son indice de réfraction est $n_D^{17} = 1,5103$, sa densité $D^{17} = 0,9324$, Rm. calc. p. $C^{13}H^{20}O$ $|\overline{2}| = 59.24$ et Rm. trouvé 61,67 (Tiemann et Krüger (7) trouvent une Rm. de 61,94). On a donc $EM = 2,43$ et $E\Sigma = 1,26$.

La boronione est une huile légèrement teintée en jaune, décolo-

(5) Cette fraction distille à la pression ordinaire entre 124-180°. Nous l'avons décomposée en plusieurs paliers. 21 gr. Eb. = 124-165° ; 7gr.5, Eb. = 163-180° et 2 gr. de résidus. Un nouveau fractionnement donna des paliers : Eb. = 125-135° ; Eb. = 135-155°, Eb. = 161-169° ($n_D^{20} = 1,4695$ $\alpha_0 = -22,26$) et Eb. = 169-176° ($n_D^{20} = 1,4710$). De la fraction Eb. 161-169°, nous avons séparé par distillation sur du Na, 5 gr. d'un corps Eb. = 161-165° $n_D^{17} = 1,4700$, $D^{21} = 0,8473$, à odeur pinénique.

(6) Par addition d'eau dans les eaux-mères de la préparation de la semicarbazone, il se sépare encore une petite quantité de cristaux, mais pas d'huile.

(7) *D. ch. G.*, 1898. t. 31, p. 871. — Chuit, *Chem. Zentralblatt*, 1904, t. 1, p. 280, trouve 61, 78 et K. Auwers et F. Eisenlohr, *J. prakt. Chem.*, 1911, t. 84, p. 68, 61, 80.

rant le brome chloroformique, possédant l'odeur de la β-ionone et fatiguant, comme cette dernière, les nerfs olfactifs. Gardée longtemps à l'air, elle sûrit comme la β-ionone. La bromo-phényl-hydrazone (préparée en milieu acétique + quelques gouttes d'eau et cristallisée dans le méthanol aqueux) fond à 120° (bloc Maquenne). Mélangée avec la bromo-phényl-hydrazone de la β-ionone, elle ne donne pas de dépression du point de fusion. La réaction colorée d'Hanriot par l'hydrate de chloral a lieu comme pour la β-ionone.

La *boronione est donc identique à la β-ionone.*

Tableau comparatif des propriétés de la boronione
et de la β-ionone.

				Semi-carb.	p-Brom. ph.-hydr.	Rm	α
β-Ionone..	Eb_{10} = 127-128°,5 Eb_{12} = 134°,6	d^{17} = 0,946 d^{15} = 0.9488	n_D^{17} = 1,521 $n_D^{17,5}$ = 1.52008	F. = 148-149°	F = 116-118°	61,94 (Tiem) 61.78 (Ch.) 61,80 (Auw.)	0
Boronione.	Eb^{10} = 127-128°	d^{17} = 0,9324	n_D^{17} = 1,5103	F. = 149° (Maq.)	F. = 120° (Maq.)	61,67	0

Nous faisons naturellement toutes réserves sur une falsification possible de l'essence de Boronia et, ces réserves étant formulées, nous pouvons affirmer que l'essence concrète de Boronia megastigma (au moins le produit commercial) contient une bonne proportion de β-ionone, et nous attendons la confirmation de nos résultats sur une essence authentique préparée sur place.

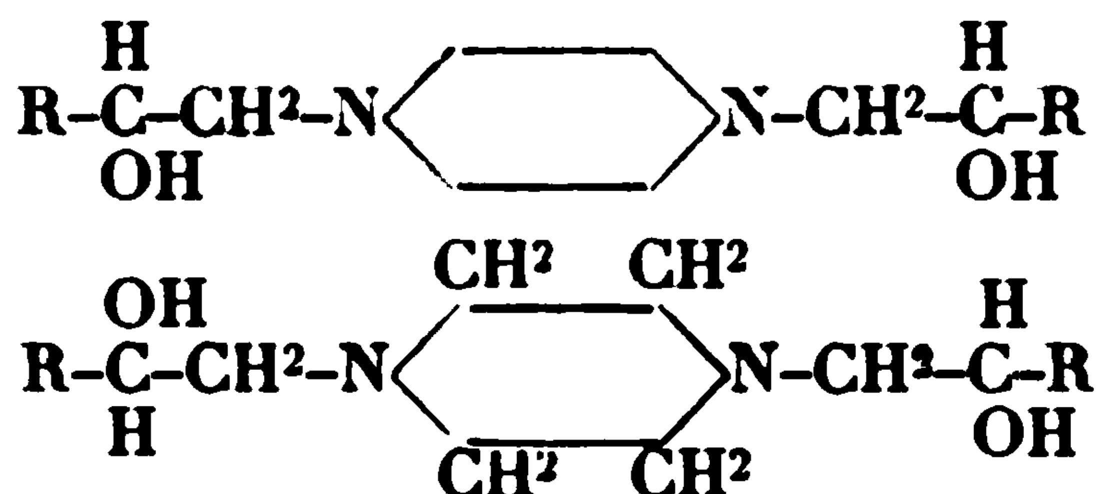
(Laboratoire de recherches de la Parfumerie Houbigant, Paris.)

N° 147. — Contribution à l'étude des anesthésiques locaux dérivés de la pipérazine; par MM. E. FOURNEAU et Charles E. BARRELET.

(25.10.1929.)

La préparation de pipérazines monosubstituées à fonction alcoolique nous a paru intéressante, non seulement parce que l'étude physiologique de ces corps n'a pas été faite jusqu'ici, mais encore parce qu'ils permettent d'obtenir des séries disubstituées les plus variées, symétriques ou disymétriques, dont l'étude pharmacologique reste également à faire.

En outre les aminoalcools symétriques de la pipérazine doivent pouvoir exister sous deux formes stéréochimiques, l'une inactive par nature, l'autre pouvant être dédoublée.



Quand on fait agir les dérivés monohalogénés sur la pipérazine, l'obtention de composés monosubstitués présente une certaine difficulté car on obtient généralement des dérivés disubstitués même en opérant avec un excès de pipérazine (1). On peut expliquer ce phénomène par le fait que la vitesse de réaction des pipérazines monosubstituées avec le composé réagissant, est plus grande que celle de ce dernier avec la pipérazine.

Dans un travail sur la condensation de l'acide 4-chloro-3-nitrophényl-arsinique avec quelques substances diaminées, E. Fourneau et A. Funke (2) ont constaté que si on effectue la condensation, non pas entre l'acide et la base, mais entre le sel de soude de l'acide et le chlorhydrate de la base en milieux aqueux, on obtient surtout le composé monosubstitué.

Une méthode d'obtention directe des pipérazines monosubstituées n'a été décrite que pour la préparation de l'acide pipérazinoacétique (1) par réaction de deux molécules de chloracétate d'éthyle sur 3 molécules de pipérazine et par saponification de l'éther éthylique. Mais le procédé est ennuyeux et les rendements sont mauvais.

Les auteurs ci-dessus nommés ont mis au point une méthode générale mais indirecte en préparant d'abord, dans des conditions que nous exposerons plus loin, la mono-carbéthoxypipérazine dont l'autre groupe imino réagit ensuite sur un composé quelconque. Au produit de la réaction on enlève le groupe carbéthoxy par les alcalis ou les acides à chaud.

La réaction se fait dans une solution concentrée de pipérazine qu'on acidifie avec HCl jusqu'à neutralité au bleu-bromophénol (p^H 2,8 - 4,6). On y ajoute ensuite, par petites quantités, du chlorocarbonate d'éthyle en revenant chaque fois à neutralité au moyen de soude 2 fois normale, ou par une solution concentrée d'acétate de soude, de façon à maintenir la même concentration d'ions H. Moore et ses élèves ont obtenu ainsi un rendement de 70 0/0 en monocarbéthoxy-pipérazine, et de 12 0/0 en dérivé disubstitué. En voulant préparer de la même manière la monobenzoylpipérazine, ils n'ont obtenu qu'un rendement de 22 0/0.

Nous avons trouvé que si l'on met en œuvre non plus les dérivés halogénés, mais des oxydes d'éthylène on obtient avec de bons rendements, les dérivés monosubstitués (amino-alcools) cherchés à la condition naturellement que la pipérazine soit en assez grand excès. Cette méthode de préparation des pipérazines monosubs-

(1) Tom S. Moore, Mary Boyle et Vera M. Thorn, *Chem. Soc.*, 1929, p. 39.
(2) E. Fourneau et A. Funke, *Bull.* [4], 1928, t. 43, p. 892.

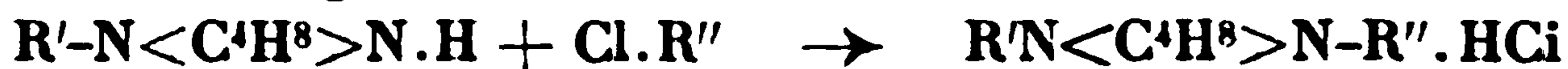
tituées donne toujours de bons résultats lorsque le substituant a un poids moléculaire suffisamment élevé pour que les bases formées puissent être séparées, par distillation, de l'excès de l'hydrate de pipérazine. En employant un très grand excès de pipérazine on n'obtient que du dérivé monosubstitué. Nous avons pu observer toutefois le même phénomène dans la réaction de la pipérazine avec un dérivé halogéné de la quinoléine. C'est ainsi que nous avons préparé la α-pipérazyl-quinoléine.

La méthode générale consiste à chauffer à reflux l'hydrate de pipérazine avec les oxydes d'éthylène. On distille le produit de la réaction dans le vide. L'eau s'élimine d'abord, puis l'hydrate de pipérazine en excès, enfin la base monosubstituée et, au cas où l'excès de pipérazine est insuffisant, le dérivé disubstitué.

Il faut distiller au moins deux fois pour obtenir les pipérazines monosubstituées pures. Les rendements varient de 50 à 70 0/0. Quand on emploie de 5 à 6 fois la quantité moléculaire nécessaire de l'hydrate de pipérazine, et quand on prend soin d'agiter le mélange en réaction après chaque addition d'oxyde d'éthylène, on n'obtient pour ainsi dire pas de dérivé disubstitué.

Les dérivés monosubstitués de la pipérazine ainsi obtenus sont solubles dans l'eau et on ne peut les en extraire par l'éther que très difficilement et d'une façon très incomplète. Ils sont solubles dans les solvants organiques usuels. Acidifiés jusqu'à neutralité au tournesol, ils fournissent les mono-chlorhydrates et, jusqu'à acidité au Congo, les dichlorhydrates correspondants. Avec le sulfure de carbone les bases réagissent avec dégagement de chaleur et il se forme un composé d'addition stable d'une molécule de base et d'une molécule de sulfure de carbone. Dans une solution d'alcool absolu en présence de la quantité calculée d'éthylate de sodium, on obtient, par addition de sulfure de carbone, le sel de soude des dithiocarbamates. En ajoutant à une solution aqueuse des chlorhydrates, une solution d'acide picrique saturée à froid, il se forme les picrates bien cristallisés.

Les pipérazines disubstituées mixtes sont obtenues très facilement et avec des rendements théoriques quand on prend une molécule du dérivé monosubstitué et une molécule d'un dérivé halogéné suivant l'équation :



$$R'\text{-}N{<}C^4H^8{>}N.H + Cl.R'' \rightarrow R'N{<}C^4H^8{>}N\text{-}R''.HCl$$

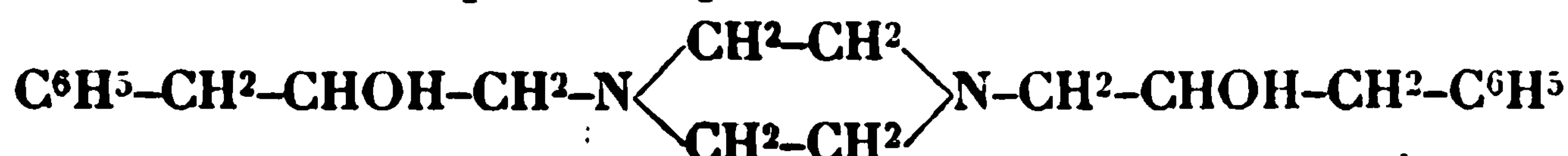
Ces réactions se font en solution benzénique où se sépare, bien cristallisé, le monochlorhydrate de la base di-substituée. En opérant avec deux molécules de la base monosubstituée et une molécule d'un dérivé halogéné (3), on obtient le monochlorhydrate de la base mono-substituée qui se sépare cristallisé, tandis que la diamine reste en solution.

Les amino-alcools pipéraziniques symétriquement disubstitués sont obtenus quantitativement en employant les poids moléculaires

(3) Il est à remarquer que généralement, quand on met en œuvre une amine et un dérivé halogéné, on obtient le sel halogéné de l'amine et le produit de substitution se trouve à l'état de base. Ce n'est que dans le cas de bases tertiaires que le dérivé halogéné et l'amine s'additionnent (ammoniums quaternaires).

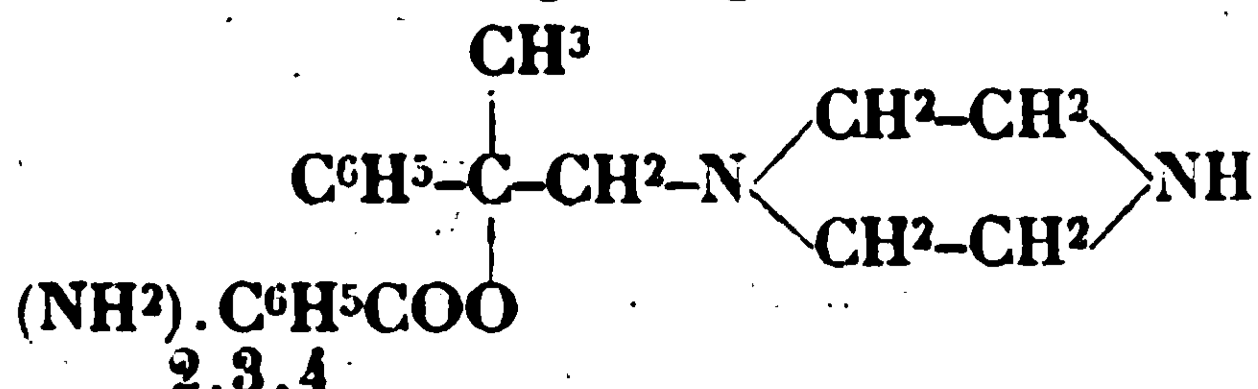
calculés de l'hydrate de pipérazine et de l'oxyde d'éthylène. Ils sont très solubles dans tous les solvants organiques usuels, mais peu solubles dans l'eau. Avec le sulfure de carbone ils ne donnent pas de produits d'addition. D'ailleurs on obtient leurs monochlorhydrates de la même façon que ceux des pipérazines monosubstituées en neutralisant au tournesol, et les dichlorhydrates correspondants en acidifiant jusqu'à acidité au Congo.

Ces amino-alcools, quand ils ont un poids moléculaire suffisamment élevé, comme par exemple :

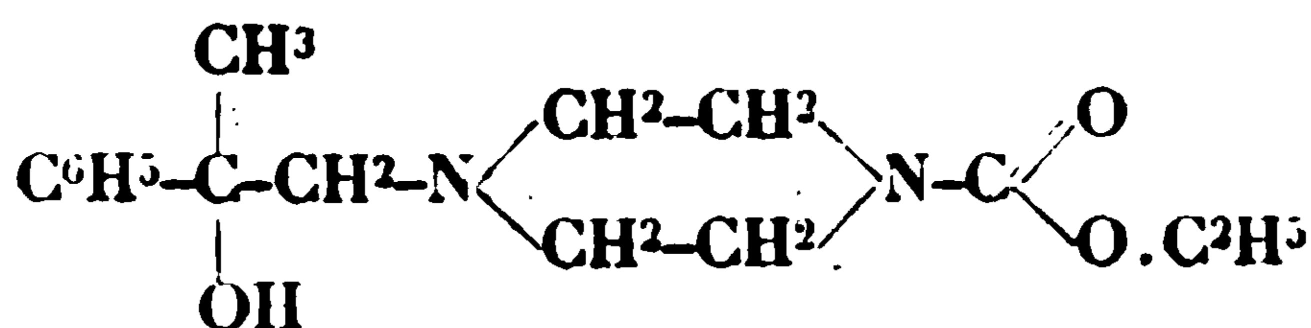


ont une forte action anesthésique.

En cherchant à préparer ces amino-alcools, dérivés de la pipérazine, notre but était de trouver des combinaisons se rapprochant de la stovaïne ou de l'aminostovaïne dans lesquelles (4) le groupement diméthylaminé serait remplacé par le reste de pipérazine :



Nous n'avons pas réussi à préparer ces corps parce qu'en benzoylant ou en nitrobenzoylant l'amino-alcool, celui-ci se benzoyle au groupe imino libre du reste pipérazyle. En cherchant à benzoyler le chlorhydrate de l'amino-alcool, aucune réaction ne s'est produite. Nous avons donc essayé de bloquer le groupe imino libre par le groupement carbéthoxyle en préparant la combinaison suivante :



En faisant réagir le chlorure de benzoyle sur cette combinaison, nous avons bien obtenu des corps semblables à ceux préparés par T. S. Moore (5), mais en voulant enlever le groupement carbéthoxylé nous avons remarqué que la fonction éther-sel se saponifiait avant, ou tout au moins en même temps, de sorte qu'il nous a été impossible d'avoir le corps cherché qui aurait été une stovaïne avec deux fonctions aminées, donnant des sels neutres et sans doute assez intéressante.

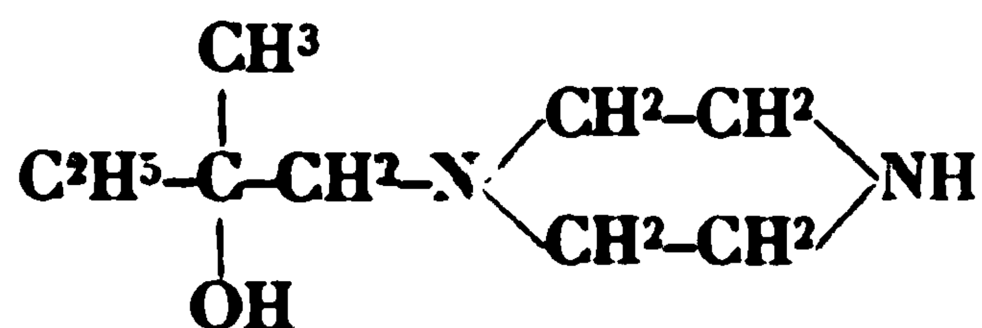
Ayant observé que des corps benzoylés possédant des substituants en différentes positions dans le noyau benzénique ne se saponifient pas avec la même vitesse, nous avons préparé les trois isomères nitrobenzoylés, mais dans aucun des cas le reste benzoylé n'était lié assez fortement au groupe alcoolique pour que le groupement carbéthoxylé puisse être enlevé seul.

(4) Voir page 1187.
(5) T. S. Moore (*loc. cit.*).

Ces corps ont néanmoins one assez forte action anesthésique mais ils ne montrent aucun avantage sur ceux déjà connus.

Préparation des pipérazines mono- et di-substituées.

Pipérazine diméthyléthylcarbinol



Préparation de la base (I). — 6 parties d'hydrate de pipérazine sont chauffées au bain-marie à reflux. Quand tout est fondu, on ajoute, peu à peu en agitant bien après chaque addition, une partie d'oxyde de méthyl-éthyl-éthylène. On chauffe jusqu'à ce que l'oxyde d'éthylène ne reflue plus. On distille dans le vide l'eau, tout d'abord, puis l'hydrate de pipérazine en excès, et enfin la base qui passe de 125° à 135° sous 20 millimètres. On fait recristalliser cette base dans environ 4 parties d'éther de pétrole ou dans du benzène, et on l'obtient ainsi en prismes incolores fondant à 77-78°. Rendement environ 60 0/0 de la théorie. La base est très soluble dans l'eau et dans les solvants organiques usuels. La base pure distille à 133° sous 20 millimètres sans se décomposer.

Chlorhydrates. — La neutralisation avec $n/1$ HCl en présence de tournesol donne le monochlorhydrate et constitue en même temps une méthode précise de titrage. — Calculé pour 1,670 gr. de la base, 9^cc^,7 $n/1$ HCl. — Trouvé : 9,7.

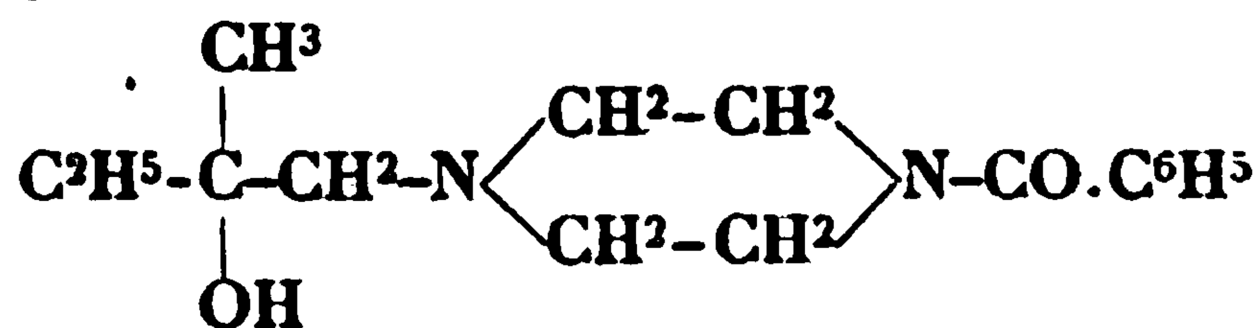
Si on ajoute l'acide jusqu'à légère acidité au rouge Congo; on obtient le *dichlorhydrate*; *calculé* : 19^{cc},4 $n/1$ HCl, *trouvé* : 19^{cc},45.

Le dichlorhydrate obtenu par évaporation à sec de sa solution aqueuse, est recristallisé dans l'alcool absolu. Il cristallise avec de l'eau (1/2 mol.) en petites plaques brillantes et incolores qui, gardées dans le vide sulfurique pendant 24 heures, ne perdent pas leur eau de cristallisation et fondent à 136° en se décomposant et avec formation de mousse.

Dosage du chlore (d'après la méthode de Volhard). — Calculé pour $C^9H^{20}ON^2\ 2HCl.1/2H^2O$: Cl 0/0, 27,95. — Trouvé : 0^{gr},1856 subst. corr. à 14^{cc},65 $n/10$ $AgNO^3$, Cl 0/0, 27,96.

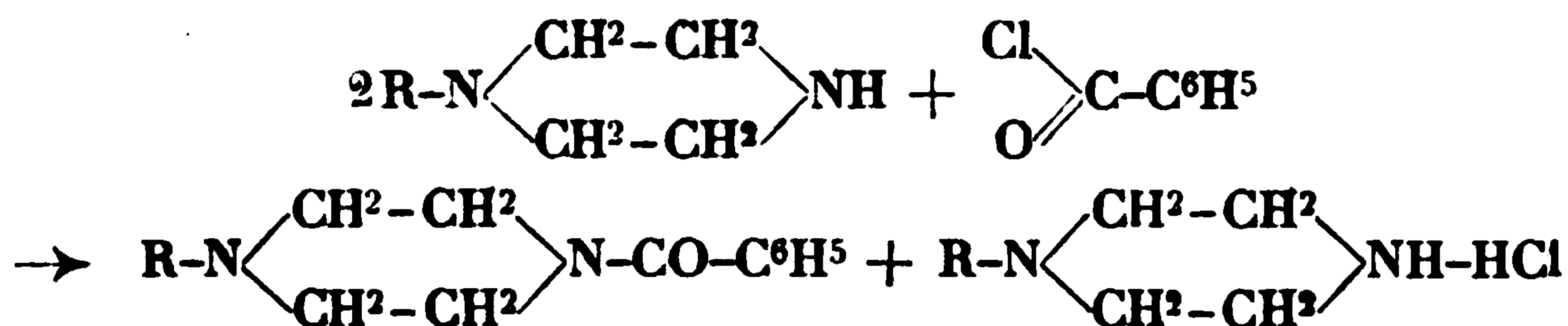
Picrate. — On obtient le picrate en traitant la solution aqueuse du dichlorhydrate par une solution d'acide picrique saturée à froid. Il cristallise de l'alcool très dilué, en petites aiguilles jaunes qui fondent à 230° en se décomposant :

N-Benzoylpipérazine-diméthyl-éthyl-carbinol.



On dissout 3^{gr},44 de la base (I) dans 20 cc. de benzène sec et on y ajoute 1^{gr},4 de chlorure de benzoyle. Il se forme instantanément

un précipité cristallisé blanc. On abandonne pendant la nuit à température ordinaire et on essore le lendemain en lavant au benzène et à l'éther anhydre. Le précipité blanc, bien cristallisé, est le monochlorhydrate de la base (I) suivant l'équation :

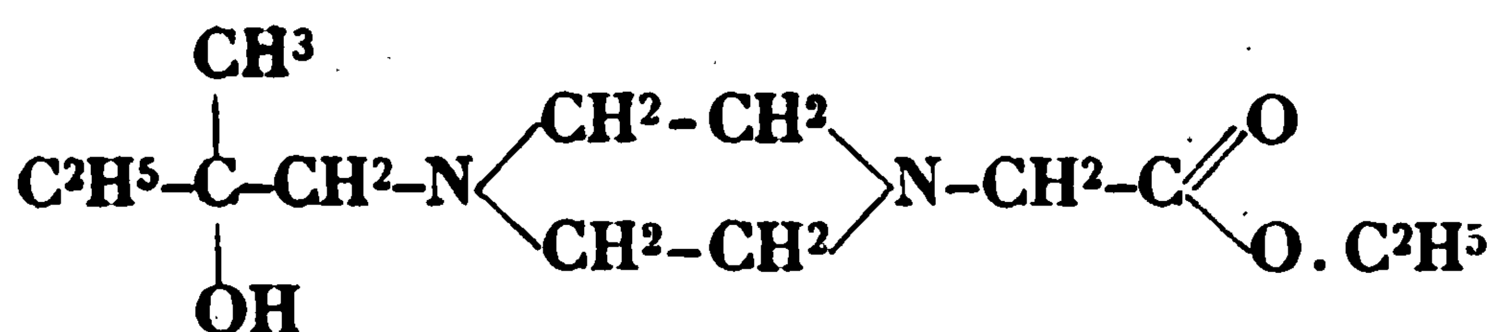


Du filtrat on chasse l'éther et le benzène au bain-marie et on distille ensuite, dans le vide, la base qui passe entre 240° et 250° sous 18 millimètres. Distillée encore une fois la base passe à point fixe (247° sous 17 millimètres). C'est une huile épaisse et légèrement jaunâtre. Elle est soluble dans les solvants organiques usuels et elle est neutre au tournesol ce qui est assez remarquable puisqu'elle renferme une fonction amine. Acidifiée jusqu'à acidité au Congo, elle donne le monochlorhydrate : 1gr,31 de la base corr, 4cc,80 *n*/1 HCl. — Calculé pour $C^{16}H^{24}O^{32}N^{2}$, 4cc,75.

Par évaporation le monochlorhydrate cristallise de la solution aqueuse en petites plaques. Recristallisé dans un mélange alcool-acétone il fournit le monochlorhydrate (petites plaques incolores, F. 190°); il est franchement anesthésique.

Dosage du chlore (méthode de Volhard) : Calculé pour $C^{16}H^{24}O^{2}N^{2}$. 1 HCl — 1/2 $H^{2}O$: Cl 0/0, 11,05. — Trouvé : 0gr,1813 subst. corr. à 5cc,7 *n*/10 $AgNO^{3}$, Cl 0/0, 11.14.

Ethyldiméthylcarbinol pipérazine acétate d'éthyle. — Nous avons ensuite cherché à préparer une pipérazine asymétriquement substituée, portant d'un côté un groupe carboxyle éthérifié et de l'autre un groupe alcoolique; nous espérions en effet que ce corps une fois benzoylé serait doué d'une action anesthésique très notable.



On dissout 17 grammes de la base (I) dans 20 cc. de benzène en chauffant légèrement au bain-marie, puis on y ajoute 6gr,2 de chloracétate d'éthyle. On abandonne le mélange pendant 2 heures à 40-50° puis, pendant la nuit, à la température ordinaire. De longues aiguilles incolores se déposent peu à peu. C'est le monochlorhydrate de la base (I). On filtre et du filtrat on chasse l'éther et le benzène au bain-marie et on distille dans le vide. La base passe à 183° sous 17 millimètres. Huile incolore et liquide. Rendement presque quantitatif.

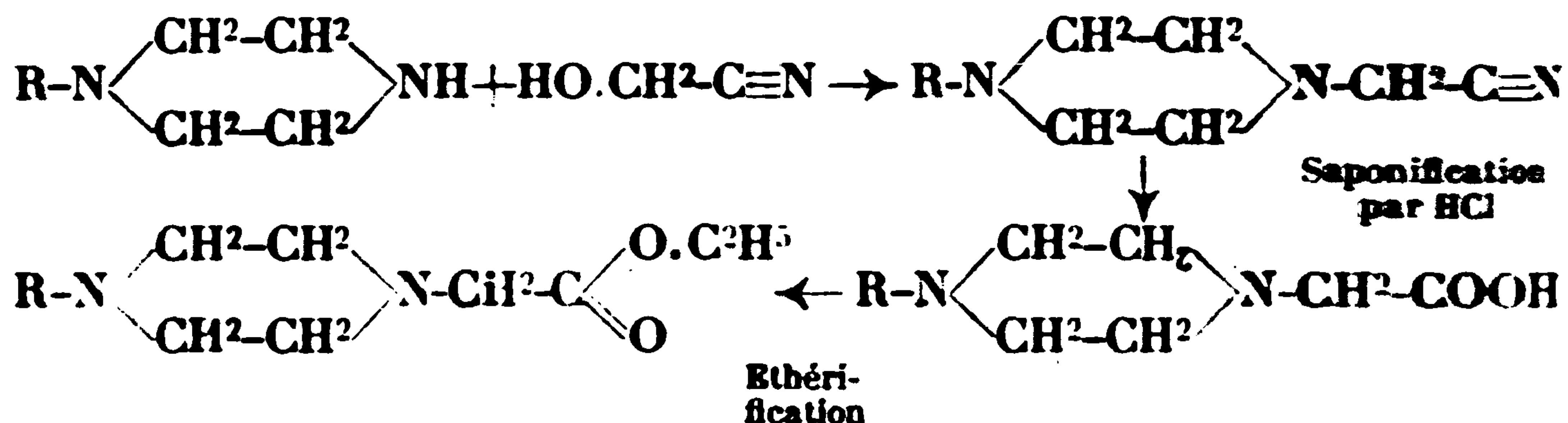
Chlorhydrate. — En acidifiant on voit que le point de neutralisation tant au tournesol qu'au Congo correspond à celui du monochlorhydrate : une des fonctions basiques est donc neutralisée. 1gr,307 de la base corr. à 4cc,95 *n*/1 HCl. — Calculé pour $C^{13}H^{26}O^{2}N^{2}$: 5cc,05.

Le chlorhydrate peut être recristallisé de l'acétone en présence d'un peu d'alcool absolu. Il cristallise en poudre blanche. F. 119°.

Dosage du chlore. — Calculé pour $C^{13}H^{26}O^{3}N^{2}.1HCl$: Cl 0/0, 12,05. — Trouvé : 0gr,2031 corr. à 6cc,9 *n*/10 $AgNO^{3}$; Cl 0/0, 12,0.

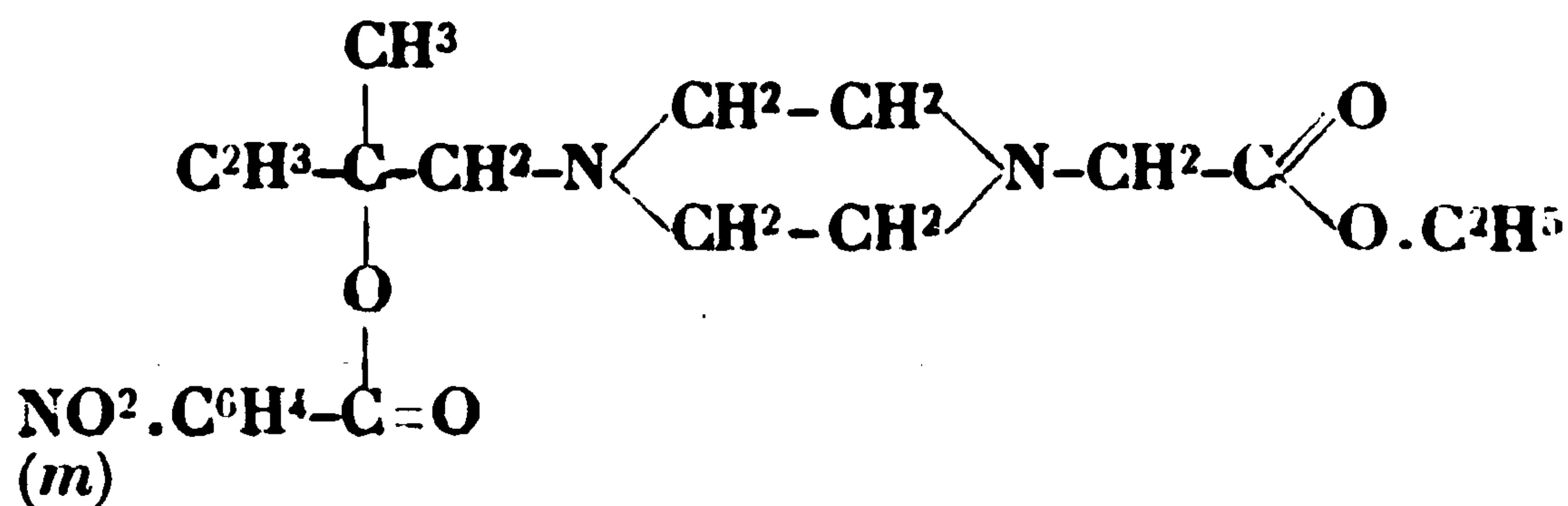
Picrate. — Petites aiguilles jaunes en forme de faisceaux. F. 178°.

Le même corps peut être obtenu en préparant le nitrile correspondant qu'on saponifie d'abord et qu'on éthérifie ensuite :

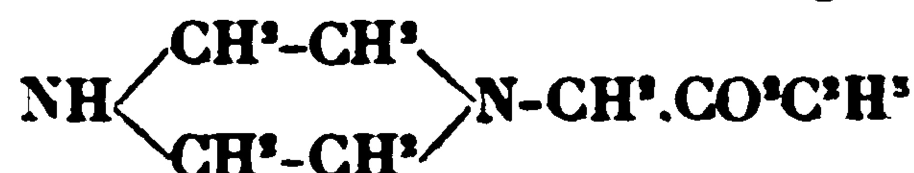


On dissout 9 grammes de la base (I) dans 20 cc. d'alcool absolu et on y ajoute 4 grammes de nitrile de l'acide glycolique en chauffant à reflux pendant 1/2 heure environ au bain-marie bouillant. On distille et on recueille ce qui passe entre 175° et 182° sous 14 millimètres. Huile incolore dont l'odeur rappelle un peu celle de l'acide cyanhydrique.

Le nitrile distillé est dissous dans 20 cc. d'alcool à 95 0/0. Dans cette solution on introduit un courant de gaz HCl sec jusqu'à saturation. La chaleur qui se dégage pendant cette réaction suffit à porter l'alcool à l'ébullition. Après un quart d'heure, un précipité blanc ($NH^{4}Cl$) se dépose. On laisse refroidir et on met le flacon dans un mélange réfrigérant (glace et sel marin) en introduisant à nouveau de l'acide chlorhydrique jusqu'à saturation à froid. Abandonner dans la glacière pendant 24 heures, puis à la température ordinaire; ajouter beaucoup d'eau, du $CO^{3}Na^{2}$ jusqu'à forte alcalinité; extraire à l'éther; sécher sur $SO^{4}Na^{2}$, chasser l'éther au bain-marie et distiller dans le vide. On obtient une huile incolore passant à 180° sous 14 millimètres. Pour neutraliser à la fois au tournesol et au Congo il faut 4cc,5 *n*/1 HCl pour 1gr,197 de la base. Calculé : 4cc,55 (6).



(6) Remarquons que $(CH^{3})^{2}{=}N{-}CH^{2}{-}CO^{2}C^{2}H^{5}$ est basique et que son sel chlorhydrique est neutre. On ne s'explique pas que :



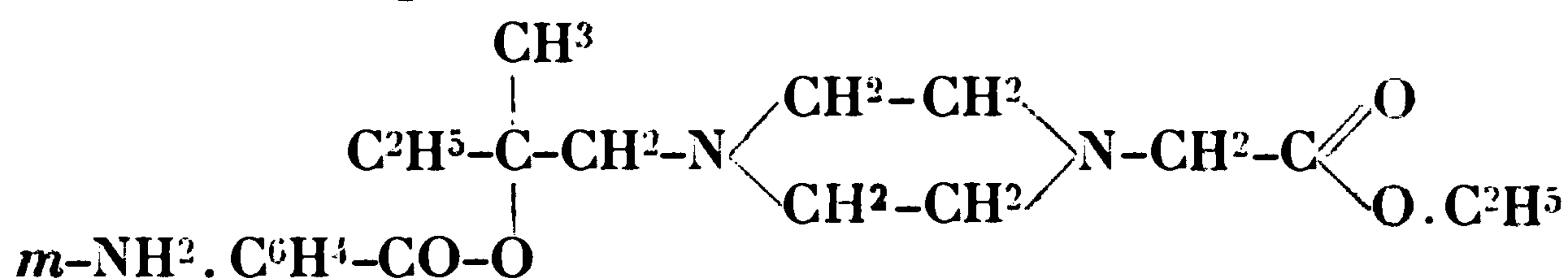
soit neutralisé par une seule molécule d'HCl. En somme la pipérazine ne se comporte pas du tout comme le feraient deux molécules libres de base tertiaire.

A 26 grammes de la base de N-éthyl-méthyl-éthanol-N'-éthyl-acétate-pipérazine, ajouter 2 grammes de chlorure de méta-nitro-benzoyle. Le mélange prend une couleur brune et s'échauffe fortement. Quand il n'y a plus de dégagement de chaleur on chauffe encore 1/4 d'heure au bain-marie bouillant. Le liquide brun, sirupeux, qui se forme, est traité avec du benzène et de l'éther anhydre; une pâte se sépare. Ajouter quelques gouttes d'une solution éthérée de HCl pour obtenir le dichlorhydrate et malaxer la pâte encore deux à trois fois avec de l'éther anhydre puis avec un peu d'acétone. On ajoute de nouveau de l'éther anhydre et on obtient ainsi un précipité en flocons qu'on essore et qu'on met dans un dessiccateur (3gr,5). On fait recristalliser dans 15 cc. d'alcool absolu : le dichlorhydrate se sépare sous forme d'une poudre cristalline blanche. F. 172°.

Dosage du chlore. — Calculé pour $C^{20}H^{29}O^6N^3.2HCl$: Cl 0/0, 14,8. — Trouvé : 0gr,2010 subst. corr. à 8cc,5 $n/10$ $AgNO^3$; Cl 0/0, 15,0.

Le picrate est une poudre cristalline jaune fondant à 175°.

Réduction du corps nitré.



La réduction se fait par le protochlorure d'étain en solution aqueuse d'acide chlorhydrique :

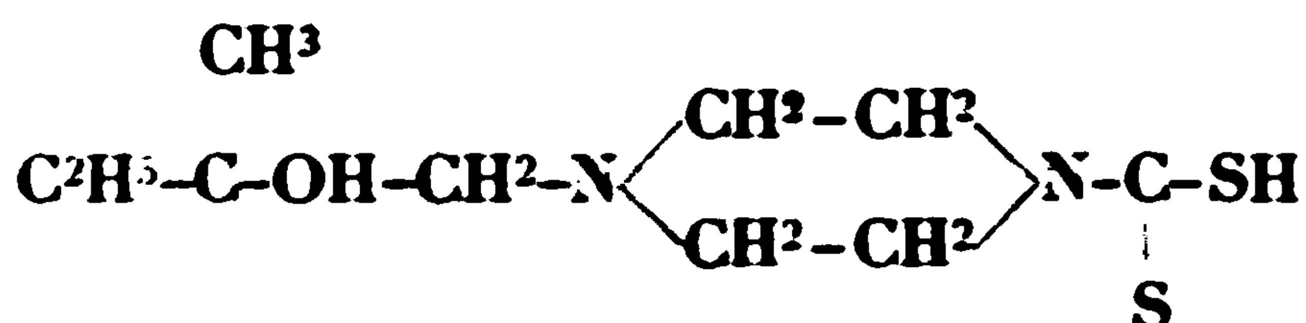
A	Produit méta-nitré	1.0 gr.
	Eau	10 cm³
B	$SnCl^2$	2,5 gr.
	Eau	4 cm³
	HCl conc	25 cm³

Lorsque (*B*) est complètement dissous, on verse (*A*) dans (*B*) par petites portions et en agitant violemment. Il se fait un précipité huileux qui se redissout après quelques heures. Abandonner pendant 12 heures puis neutraliser la solution claire par la soude (en léger excès) en refroidissant énergiquement et en présence d'éther jusqu'à redissolution du précipité formé. Extraire 3 fois à l'éther, sécher sur du sulfate de soude, chasser l'éther au bain-marie. Il reste une huile jaunâtre qui ne cristallise pas à la température ordinaire et qu'on transforme en chlorhydrate par addition d'une solution éthérée de HCl jusqu'à acidité au Congo. Malaxer avec de l'éther et de l'acétone : le chlorhydrate se précipite sous forme d'une masse visqueuse qu'on essore rapidement et qu'on porte ensuite dans le vide sulfurique. On obtient finalement une poudre blanche, très hygroscopique. Recristalliser dans l'alcool absolu. F. 173-174°. Ce corps est nettement anesthésique sur la langue.

Dosage du chlore. — Calculé pour $C^{20}H^{31}O^4N^3.3HCl$: Cl 0/0, 21,6. — Trouvé : 0gr,1575 usent 9cc,5 $n/10$ $AgNO^3$; Cl 0/0, 21,4.

Le *picrate* se sépare de la solution aqueuse à l'état huileux puis il se prend en masse. F. 169° en se décomposant.

Produit d'addition du sulfure de carbone et de la base (I).



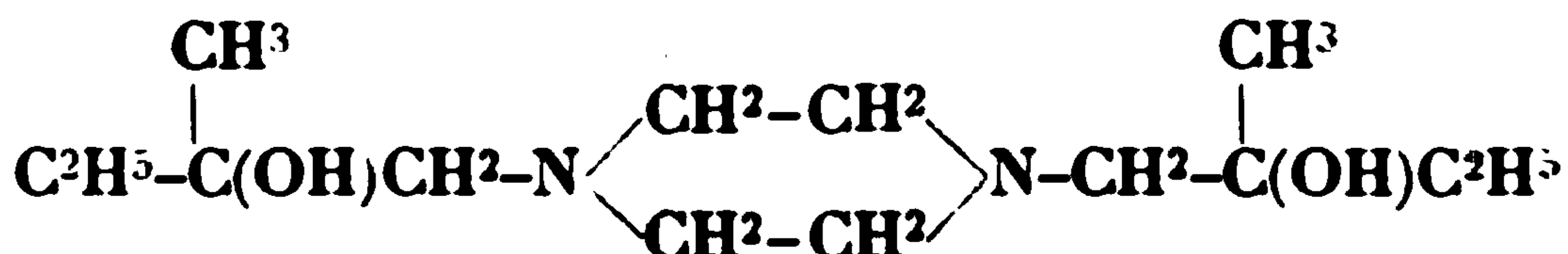
Dithiocarbamate de pipérazine diméthyléthylcarbinol. — Quand on ajoute à la solution alcoolique de la base (I) du sulfure de carbone en excès, il se fait une réaction avec dégagement de chaleur et formation d'un précipité blanc bien cristallisé. F. 137°.

Dosage de l'azote (Kjeldahl). — Calculé pour $C^9H^{20}ON^2.CS^2$: 0/0, 11,29. — Trouvé : 0gr,0922 → 1cc,55 $n/1$ SO^4H^2, 0/0, 11,2.

Sel de soude. — On dissout 1gr,72 de la base (I) dans 5 cc. d'alcool absolu et on y ajoute une solution d'éthylate de sodium (0gr,23 de Na dans 10 cc. d'alcool absolu). Dans cette solution en verse 0gr,76 CS^2 à froid, puis on abandonne à la température ordinaire pendant plusieurs heures. On distille la plus grande partie de l'alcool au bain-marie et au résidu on ajoute un peu d'éther. Il se forme un précipité qu'on essore et qu'on sèche dans un dessiccateur. On le recristallise dans l'acétone, et le sel de soude du dithiocarbamate se dépose en très petites aiguilles incolores groupées autour d'un centre en formant des sphéroïdes. F. 225-226° (décomposition). Ce sel de soude est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'acétone. Il fournit avec les sels des métaux lourds des complexes sulfurés solubles dans les acides.

Dosage de l'azote (Kjeldahl). — Calculé pour $C^{10}H^{19}ON^2S^2Na$: 10,4, 0/0. — Trouvé ; 0gr,2179 subst. usent 1cc,65 $n/1$ SO^4H^2 N 0/0, 10,6.

Pipérazine-bis (diméthyléthylcarbinol) (II).



Chauffer au bain-marie, à reflux, une molécule d'hydrate de pipérazine (19gr,4) avec deux molécules d'oxyde d'éthyl-méthyl-éthylène (17gr,2), comme dans le cas de la base (I). Après refroidissement extraire à l'éther, sécher sur du sulfate de soude, chasser l'éther au bain-marie et distiller dans le vide. Recueillir ce qui passe entre 170° et 190° sous 20 millimètres. Distillée une seconde fois, la base passe entre 183 et 186° sous 19 millimètres : c'est une huile incolore qui se prend rapidement en masse cristalline. F. 33°. Très soluble dans les solvants organiques usuels d'où nous n'avons pas pu la faire recristalliser. Soluble dans l'eau.

Chlorhydrate. — Titrer jusqu'à neutralité au tournesol. On obtient le monochlorhydrate. Pour 0gr,928 de base, 3cc,6 n/1 HCl. — Calculé pour $C^{14}H^{30}ON^2$: 3cc,6 $n/1$ HCl.

Acidifier jusqu'à acidité au Congo ; on obtient le dichlorhydrate. Calculé : 7cc,2 $n/1$ HCl. — Trouvé : 7cc,25.

Evaporer le dichlorhydrate au bain-marie dans le vide à sec et le dissoudre à chaud dans une solution saturée de NaCl à froid ;

traiter avec du noir animal ; filtrer. Il se dépose de petits prismes qu'on sèche à 100°. Recristalliser encore une fois dans l'alcool absolu ; le dichlorhydrate cristallise en petits prismes plats et incolores qui fondent à 218° (décomposition).

Dosage du chlore (Volhard). — Calculé pour $C^{24}H^{30}O^{2}N^{2}.2HCl$: Cl 0/0, 21,4. — Trouvé : 0gr,1592 subst. corr. à 9cc,5 $n/10$ $AgNO^{3}$, Cl 0/0, 21,2.

Picrate. — Après recristallisation dans l'alcool très dilué, le picrate se dépose en petites aiguilles d'un jaune citron. F. 221° (décomposition).

Dérivé dibenzoylé $C^{28}H^{38}O^{4}N^{2}$. — On ajoute 11 grammes de chlorure de benzoyle à 10 grammes de N.N'-*bis*-(éthyl-méthyl-carbinole-pipérazine), et on chauffe avec précaution au bain-marie. Après 5 minutes environ le liquide commence à se colorer en brun. On éloigne alors le bain-marie car il se produit un brusque dégagement de chaleur. Le liquide se prend en une masse brun foncé après digestion au bain-marie avec de l'alcool et de l'acétone. Une poudre cristalline se sépare qu'on essore et qu'on lave avec de l'acétone jusqu'à ce qu'elle soit presque incolore. Recristalliser dans l'acide acétique glacial : poudre blanche très peu soluble dans l'eau et dans les solvants organiques usuels sauf dans l'acide acétique glacial. Ce dichlorhydrate fond à 199°.

Dosage du chlore. — Calculé pour $C^{28}H^{38}O^{4}N^{2}.2HCl$: Cl 0/0, 13,17. — Trouvé : 0gr,2093 corr. à 7cc,7 $n/10$ $AgNO^{3}$, Cl 0/0, 13,04.

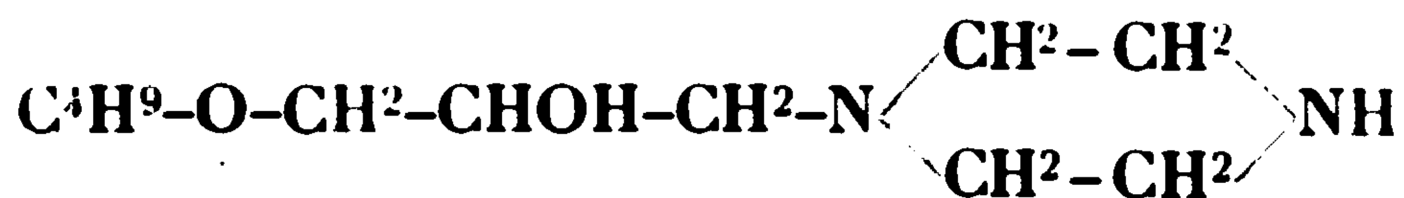
La solution aqueuse est acide au tournesol et neutre au Congo. Faible action anesthésique sur la langue.

On prépare la base libre à partir d'une solution aqueuse du dichlorhydrate traitée par l'alcali. On extrait à l'éther, on sèche sur du sulfate de soude, on chasse l'éther au bain-marie et on recristallise la base dans l'éther de pétrole. Petits cristaux cubiques, incolores, F. 86-87°.

Picrate. — Le picrate cristallise de l'alcool dilué en petites aiguilles jaunes, F. 195°.

Des essais pour préparer uu produit monobenzoylé en employant seulement la quantité calculée de chlorure de benzoyle ne nous ont pas donné le corps cherché : nous n'avons obtenu par cette réaction qu'une petite quantité de produit dibenzoylé et le reste de l'amino-alcool n'a pas été attaqué.

Pipérazine butyloxyméthyl-méthylcarbinol (III)



En partant de 97 grammes d'hydrate de pipérazine (5 fois plus que la quantité théorique) et 13 grammes d'oxyde de butyloxypropylène, on n'obtient que du dérivé monosubstitué. La température la plus favorable pour la réaction se trouve aux environs de 130° (bain d'huile). La base passe entre 185-188° sous 30 millimètres. C'est une huile incolore qui ne cristallise pas à la température ordinaire.

Titrer au tournesol. On use pour 0gr,174 de la base 8cc,2 $n/1$ HCl

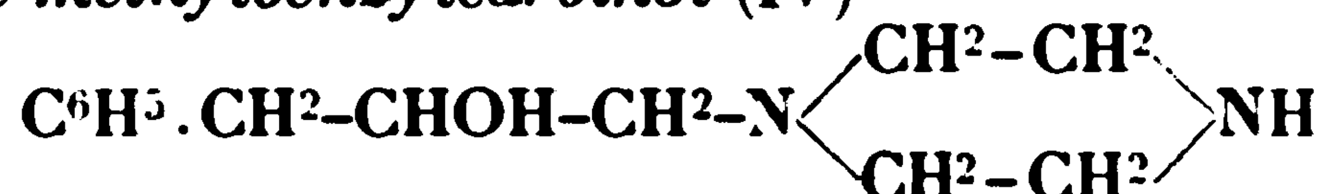
au lieu de 8^{cc}.05 (théorie). Le dichlorhydrate forme de petites aiguilles incolores en fer de lance. Recristallisé dans un mélange d'alcool et d'acétone il fond à 108-109°.

Dosage du chlore. — Calculé pour $C^{11}H^{24}O^2N^2.2\,HCl$: Cl 0/0 24,4. — Trouvé : pour 0^{gr},1631 subst. corr. 11^{cc},3 $n/10$ $AgNO^3$, Cl 0/0, 24.5.

Picrate. — Plaques minces et brillantes, jaune soufre. F. 204°.

Produit d'addition du sulfure de carbone. Dithocarbamate de pipérazine butyloxyméthyl-méthyl-carbinol. — En ajoutant du CS^2 à une solution alcoolique de la base, on obtient un précipité blanc fondant à 113°. C'est le produit d'addition d'une molécule de la base avec une molécule de sulfure de carbone.

Pipérazine méthylbenzylcarbinol (IV)



$C^6H^5.CH^2$-CHOH-CH^2-N<(CH^2-CH^2)(CH^2-CH^2)>NH

Hydrate de pipérazine....................	70 gr.
Oxyde de benzyl-éthylène................	25 gr.

Voulant surtout étudier les propriétés du dérivé disubstitué, nous avons pris cette fois l'hydrate de pipérazine en moins grand excès. La préparation se fait de la même façon que pour la base (I), mais en chauffant pendant 3 à 4 heures au bain d'huile à 140-150°. En distillant on obtient une première fraction passant jusqu'à 220° sous 20 millimètres ; c'est la pipérazine monosubstituée. Distillée encore une fois elle passe entre 205 et 208° sous 18 millimètres sous forme d'une huile incolore et sans odeur, qui se prend en masse cristalline au bout de quelques jours. F. 63-64°.

Chlorhydrates. — En neutralisant au tournesol on obtient le monochlorhydrate 0,1334 gramme de la base corr. à 6^{cc},1 $n/1$ CHl. — Calculé pour $C^{13}H^{20}ON^2$: 6^{cc},07.

Acidifier jusqu'à acidité au Congo pour obtenir le dichlorhydrate. Trouvé : 12^{cc},15 $n/1$ HCl. — Calculé : 12^{cc},13.

La solution aqueuse du dichlorhydrate est évaporée à sec dans le vide au bain-marie ; le résidu est recristallisé dans un mélange d'alcool absolu et d'acétone d'où l'on obtient le dichlorhydrate en formes de petites aiguilles incolores de F. 147-148°. Sécher pendant quelques heures à 105° et laisser refroidir dans le vide sulfurique.

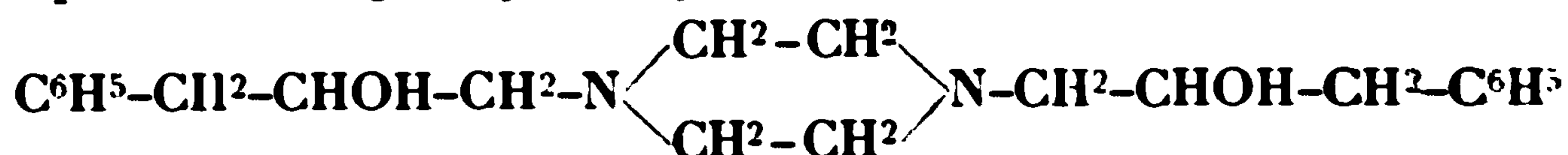
Dosage du chlore. — Calculé pour $C^{13}H^{20}ON^2.2HCl$: Cl 0/0, 24,2. — Trouvé : 0^{gr},1786 subst. corr. à 11^{cc},45 $n/10$ $AgNO^3$, Cl 0/0, 24.0.

Picrate. — Petits prismes d'un jaune citron fondant à 209°.

Produit d'addition de CS^2. — Précipité blanc légèrement jaunâtre fondant à 91°.

Dosage de l'azote (Kjeldahl). — Calculé pour $C^{13}H^{20}ON^2.CS^2$: N 0/0, 9,5. — Trouvé : 0^{gr},1831 subst. corr. 1^{cc},2 ; SO^4H^2, N 0/0. 9.9.

Pipérazine bis [Méthyl-benzyl-carbinol] (V)



C^6H^5-CH^2-CHOH-CH^2-N<(CH^2-CH^2)(CH^2-CH^2)>N-CH^2-CHOH-CH^2-C^6H^5

Après distillation de la base précédente monosubstituée, il reste dans le ballon une huile épaisse et brune qu'on ne peut pas distiller sans la décomposer. On reprend tout le résidu par l'alcool et

l'acétone à chaud ; on traite avec du noir animal et on filtre à chaud. Dans le filtrat il se sépare un précipité blanc fondant à 105° environ. Après 4 recristallisations le point de fusion est monté à 136° et reste constant. La base ainsi obtenue est un produit bien cristallisé en forme de petites plaques incolores, solubles dans l'acétone, l'alcool, le benzène et le chloroforme; peu solubles dans l'éther et l'éther de pétrole ; presque insolubles dans l'eau.

Pour la préparation du monochlorhydrate, on neutralise nne suspension de la base dans un peu d'eau par HCl $n/1$ au tournesol. A ce moment tout le monochlorhydrate se dissout : 0gr,720 de la base corr. à 2cc,1 $n/1$ HCl. — Calculé pour $C^{22}H^{30}O^2N^2$: 2cc,0 $n/1$ HCl.

Par évaporation de la solution aqueuse à sec et recristallisation dans l'alcool, on obtient le monochlorhydrate en petites plaques incolores groupées concentriquement. F. 167°.

Ce corps est très fortement anesthésique sur la langue.

Dosage du chlore. — Calculé pour $C^{22}H^{30}O^2N^2.1HCl$: Cl 0/0, 9,1. — Trouvé 0gr,1691 corr. à 4cc,50 $n/10$ $AgNO^3$: Cl 0/0, 9,3.

La base titrée jusqu'à acidité au Congo donne le dichlorhydrate qui cristallise déjà dans la solution aqueuse. On fait recristalliser le dichlorhydrate dans l'alcool à 90° et on l'obtient ainsi sous forme de petites aiguilles incolores fondant à 229°.

Dosage du chlore. — Calculé pour $C^{22}H^{30}O^2N^2.2HCl$: Cl 0/0, 16,05. — Trouvé : 0gr,1682 corr. à 7cc,9 $n/10$ $AgNO^3$: Cl 0/0, 16,65.

Picrate. — Petites plaques minces, rhombolques, F. 228-230° (décomposition).

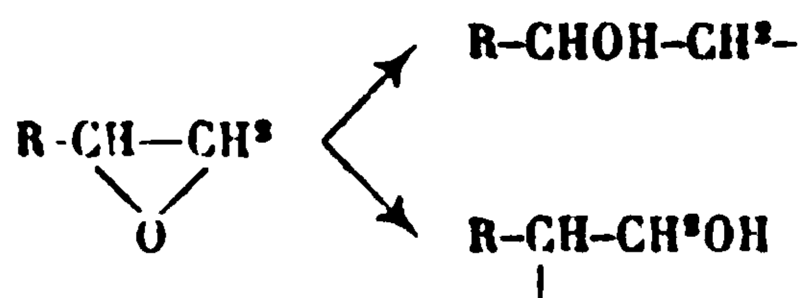
Dans les eaux-mères de cristallisation du chlorhydrate précédent, on trouve une substance dont la base fond à 110° et qui est le stéréoisomère de la base fondant à 136° (7).

Pour séparer les deux isomères, deux méthodes se présentent :

1° Séparation des bases. On évapore l'eau dans le vide et on fait recristalliser le mélange des deux bases dans l'alcool ou le benzène. C'est la base fondant à 136° qui cristallise la première. Des eaux-mères on obtient l'autre isomère fondant à 110°;

2° Séparation des monochlorhydrates. Neutraliser par HCl et évaporer à sec. Reprendre par l'alcool à chaud. Un chlorhydrate cristallise en petites plaques incolores F. 165°; c'est celui de l'isomère fondant à 136°. Le chlorhydrate de l'autre isomère (F. 110°) étant très soluble dans l'alcool, pour l'obtenir on libère des eaux-mères la base par la soude en présence d'éther et on extrait à l'éther; le seul inconvénient c'est que les bases libres précipitées

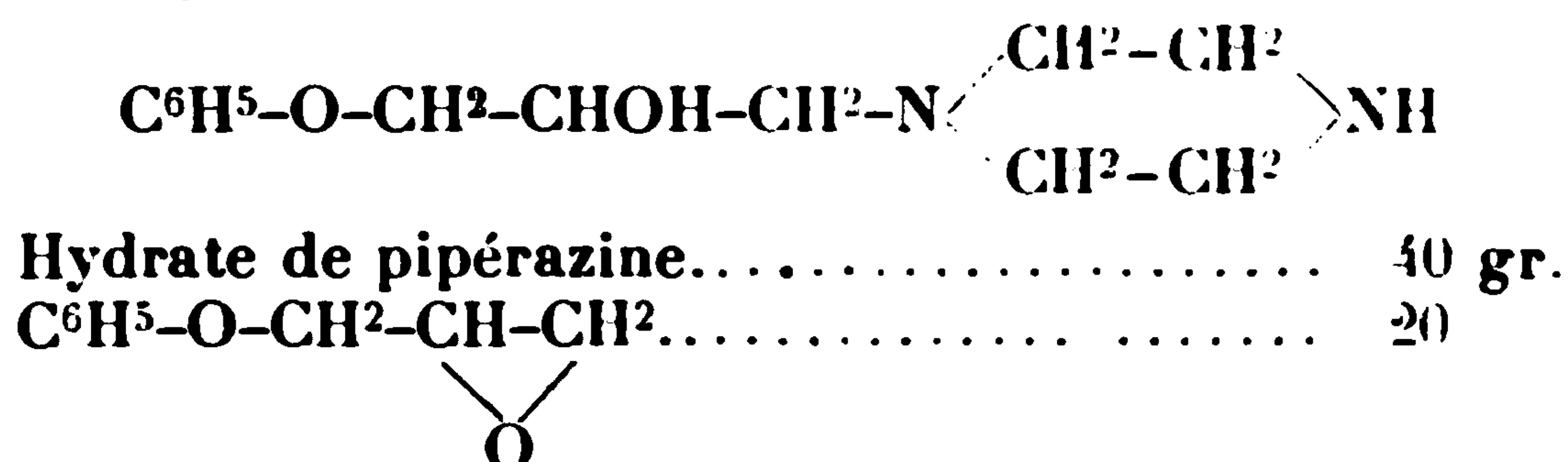
(7) L'ouverture de l'oxyde d'éthylène pouvant se faire de deux manières :



il est possible que les deux bases obtenues correspondent à ces deux possibilités et ne soient pas des stéréo isomères. Cependant l'action des amines sur les oxydes d'éthylène se fait toujours, en pratique, dans le même sens.

sont peu solubles dans l'éther. On chasse l'éther et on fait recristalliser la base dans l'alcool absolu ou le benzène (8).

Pipérazine phénoxydiméthylcarbinol.



Chauffer pendant 3-4 heures à 150°, puis distiller dans le vide. Recueillir ce qui passe entre 225-245° sous 20 mm. On obtient ainsi 20 gr. d'une huile épaisse jaunâtre. Cette fraction est distillée encore une fois ; la base passe entre 220 et 225° sous 16 millimètres. Après 2 jours l'huile se prend en masse cristalline qui commence à se ramollir entre 45 et 50° et est fondue complètement entre 58 et 59°. Très soluble dans l'éther, l'acétone, l'alcool, le benzène et le chloroforme ; moins soluble dans l'eau.

Chlorhydrate. — Additionné d'HCl jusqu'à neutralité au tournesol le corps précédent donne le monochlorhydrate, très soluble dans l'eau ; 1gr,474 de la base corr. à 6cc,2 $n/1$ HCl. — Calculé pour $C^{13}H^{20}O^{2}N^{2}$: 6cc,24 $n/1$ HCl ; en présence de Congo on obtient le dichorhydrate : 1gr,474 corr. à 12cc,45 $n/1$ HCl. — Calculé : 12cc,50.

Evaporer à sec la solution aqueuse du dichlorhydrate et recristalliser dans un mélange d'alcool et d'acétone. Aiguilles courtes, incolores. F 156°.

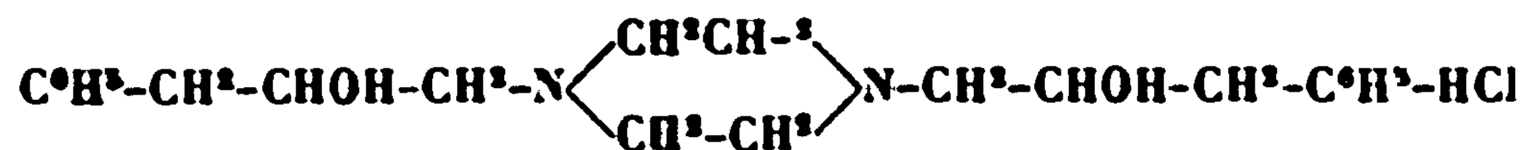
Dosage du chlore. — Calculé pour $C^{13}H^{20}O^{2}N^{2}$ 2 HCl : Cl 0/0, 23,0. — Trouvé : 0gr,2004 corr. 13cc,05 $n/10$ $AgNO^{2}$: Cl 0/0, 23,09.

Picrate. — Prismes jaunes, plats. Le point de fusion n'est pas net (210° environ en se décomposant) ; il dépend de la vitesse avec laquelle on chauffe.

Le produit d'addition avec le sulfure de carbone se prépare, comme il est dit plus haut, en ajoutant du CS^{2} à une solution alcoolique de la base monosubstituée. Précipité blanc. F. 124°.

Comme dans les cas précédents ce produit d'addition est formé d'une molécule de la base avec une molécule de CS^{2}.

(8) ***Essais du produit n° V fondant à 165°*** :



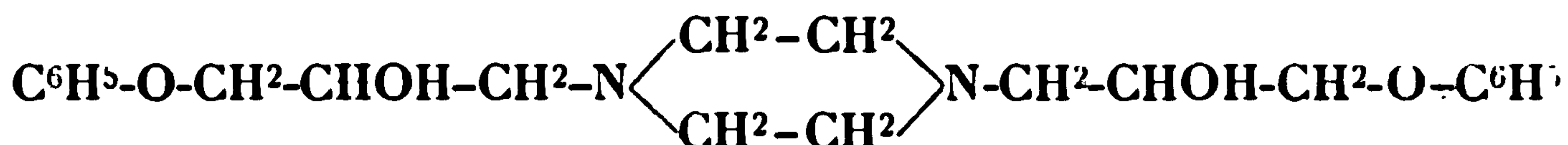
a) *Toxicité* injection sous-cutanée (souris 20 gr.) (dichlorhydrate).

Essais faits sur la même souris.	0,0100 gr....................	morte après 1 h.
	0,0050	bien portante
	0,0075	— —
	0,0030	— —

Dose maxima tolérée.................... 0,009 gr.
Dose mortelle.................... 0,010

b) *Essai d'anesthésie par injection intradermique dans le bras* (sol du monochlorhydrate $p_H = 6,1 - 6,2$). Une solution de ce monochlorhydrate à 1 pour 200 provoque une anesthésie complète qui commence 2m, 1/2 après l'inj. et qui dure 25 minutes (effet vasoconstricteur).

Pipérazine bis (phénoxydiméthylcarbinol).



Après distillation de la base monosubstituée, on reprend le résidu visqueux et brun foncé par l'alcool et l'acétone à chaud.

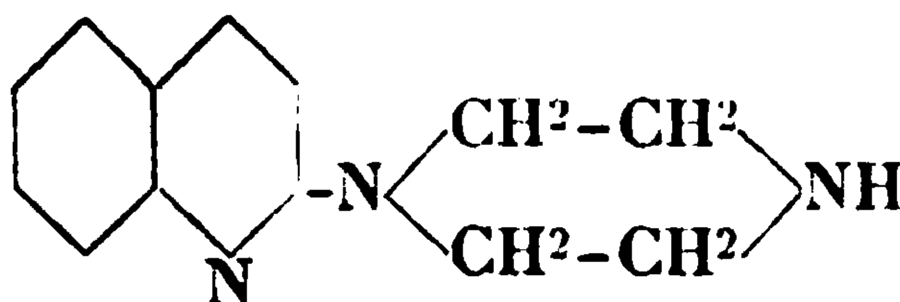
Un précipité brun cristallin se sépare; on le fait recristalliser dans l'acétone et on obtient ainsi la base disubstituée de F. 135°.

Chlorhydrate. — A la suspension de la base dans un peu d'eau on ajoute de l'HCl normal jusqu'à acidité au Congo. Par chauffage, dissolution complète dans la solution aqueuse, d'où le chlorhydrate est obtenu par évaporation à sec. Recristallisé dans l'alcool à 96°, on l'obtient en longues plaques minces, incolores qui commencent à se ramollir en se colorant en brun à 220°, mais qui ne sont complètement fondues qu'à 231° (décomposition). Le chlorhydrate est soluble dans l'eau chaude mais très peu dans l'eau froide. Il est très anesthésique.

Dosage du chlore. — Calculé pour $C^{22}H^{30}O^4N^2.HCl$: Cl 0/0, 15,50. — Trouvé : 0gr,1455 corr. à 6cc,5 *n*/10 $AgNO^3$: Cl 0/0, 15,80.

Le *picrate* est précipité en ajoutant à la solution aqueuse du dichlorhydrate une solution aqueuse d'acide picrique saturée à froid : petites plaques jaunes très minces. F. 223° (décomposition).

Pipérazine α-quinoléine.



A 25 grammes d'hydrate de pipérazine contenus dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux et chauffé au bain d'huile à 140°, on ajoute peu à peu 5 grammes de α-chloroquinoléine dissoute dans 5 cc. d'alcool absolu. Agiter violemment après chaque addition du chloroquinoléine. Chauffer encore une heure à 140° puis laisser refroidir. De petites plaques cristallisées se séparent. Distiller dans le vide l'hydrate de pipérazine en excès, puis acidifier le résidu dilué jusqu'à acidité au tournesol. Filtrer le léger précipité qui s'est formé, probablement le chlorhydrate de la pipérazine disubstituée. Le filtrat, rendu alcalin par NaOH, est extrait à l'éther ; la solution éthérée est séchée sur Na^2CO^3 et l'éther chassé au bain-marie. On obtient 2gr,5 d'une huile jaunâtre qui se prend en masse immédiatement. Cette pâte est très soluble dans l'acétone, l'alcool, le benzène, le chloroforme, l'éther acétique et le toluène, mais une fois prise en masse elle est presque insoluble dans l'éther et l'éther de pétrole. Comme la base n'a pas pu être recristallisée dans aucun de ces solvants, elle a été acidifiée au tournesol par HCl normal afin d'obtenir le monochlorhydrate qui est soluble dans l'eau. On traite par le noir animal ; on évapore à sec au bain-marie dans le vide ; il reste un résidu brun qu'on fait recristalliser dans à peu près 10 fois son poids d'alcool à 96°. Le monochlorhydrate ainsi obtenu (longues plaques légèrement brunâtres) est mélangé avec un peu

de dichlorhydrate (longues aiguilles), ce qui indique qu'à neutralité du tournesol on n'obtient pas seulement le monochlorhydrate, comme dans le cas des autres pipérazines monosubstituées. Les deux chlorhydrates n'ayant pu être séparés complètement par recristallisation, le dosage de chlore fournit des chiffres trop élevés.

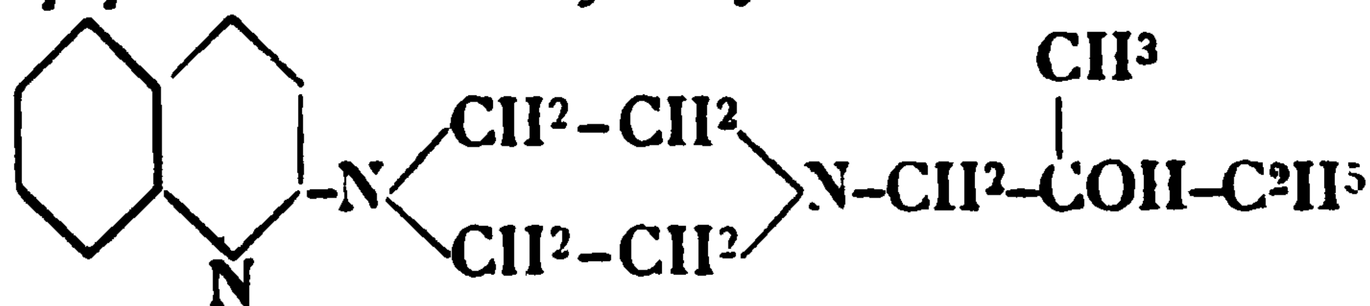
Dosage du chlore. — Calculé pour $C^{13}H^{15}N^3.1HCl$: Cl 0/0, 14,24. — Trouvé : 0gr,2086 corr. à 8cc,5 $n/10$ $AgNO^3$: Cl 0/0, 14,8.

Le *picrate* obtenu de la solution aqueuse du chlorhydrate est recristallisé dans l'eau. Longs prismes jaune citron. F. 243-245° (décomposition).

A noter que pendant l'extraction à l'éther, la base s'est séparée en grande partie dans la couche aqueuse sous forme de gros flocons blancs qui n'ont pu être extraits à l'éther. On acidifie donc la couche aqueuse par HCl jusqu'à forte acidité au Congo et on ajoute à la solution aqueuse, concentrée par évaporation au bain-marie, de l'alcool absolu et de l'acétone jusqu'à trouble persistant. On obtient ainsi le chlorhydrate. Longues aiguilles en gerbes. Recristallisé d'abord dans une solution aqueuse saturée de NaCl. à froid, puis dans l'alcool à 96°, de longues aiguilles incolores précipitent. Sécher à 110°. F. 229-231° (décomposition).

Le dichlorhydrate cristallise avec une molécule d'eau et ne perd pas cette eau de cristallisation dans le vide sulfurique. Calculé pour $C^{13}H^{15}N^3.2HCl.1H^2O$: Cl 0/0, 23,4. — Trouvé : 0gr,1886 corr. à 12cc,5 $n/10$, $AgNO^3$: Cl 0/0, 23,5.

Quinoléine pipérazinediméthyléthylcarbinol.



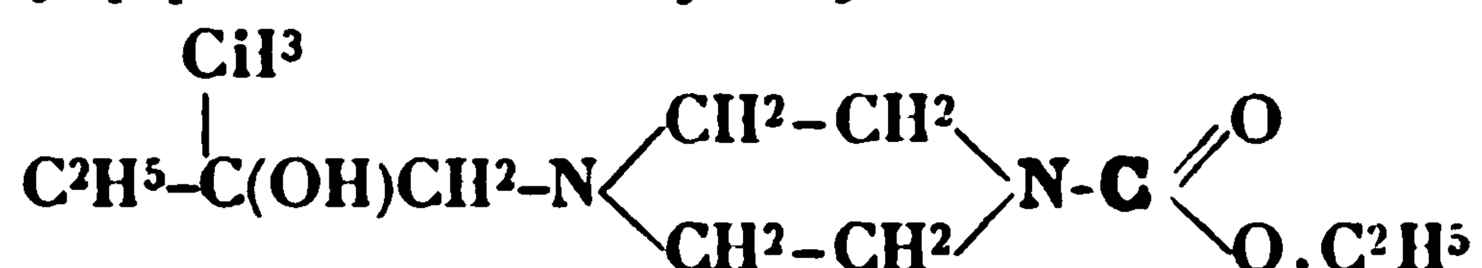
On dissout 1gr,65 de 1-chloroquinoléine dans un peu de benzène et on y ajoute une solution de 3gr,41 de N-éthyl-méthyl-éthanol-pipérazine, dans 20 cc. de benzène. Chauffer le mélange dans un tube scellé, pendant 6 heures, à 130°. Après refroidissement, un chlorhydrate se sépare ; on l'essore rapidement en le lavant avec du benzène et de l'éther. C'est le monochlorhydrate de la base (I). Du filtrat jaunâtre on chasse, au bain-marie, l'éther et le benzène. Il reste 2gr,6 d'une huile qui commence à cristalliser aussitôt. Cette base, n'ayant pu être recristallisée en si petite quantité, a été reprise par l'éther. On acidifie par une solution éthérée de HCl jusqu'à acidité au Congo et, après filtration, on obtient le chlorhydrate. Redissous dans l'alcool éthylique à chaud et traité par le noir animal, le chlorhydrate cristallise si on ajoute quelques gouttes d'éther anhydre au filtrat. On met dans la glacière et après quelques heures on essore le chlorhydrate en le lavant à l'alcool absolu et à l'éther. Légèrement acide au tournesol. F. 247° (décomposition).

Dosage du chlore. — Calculé pour $C^{18}H^{25}ON^3.2HCl$. Cl 0/0, 19,09. — Trouvé : 0gr,1762 subst. corr. à 9cc,5 $n/10$ $AgNO^3$: Cl 0/0, 19,0.

Mis sur la langue, ce chlorhydrate développe une faible action anesthésique.

Le *picrate* précipite de la solution aqueuse du dichlorhydrate additionnée d'une solution d'acide picrique saturée à froid. Prismes jaune soufre qui commencent à se ramollir à 140° environ mais dont la fusion n'est complète qu'à 168-169°.

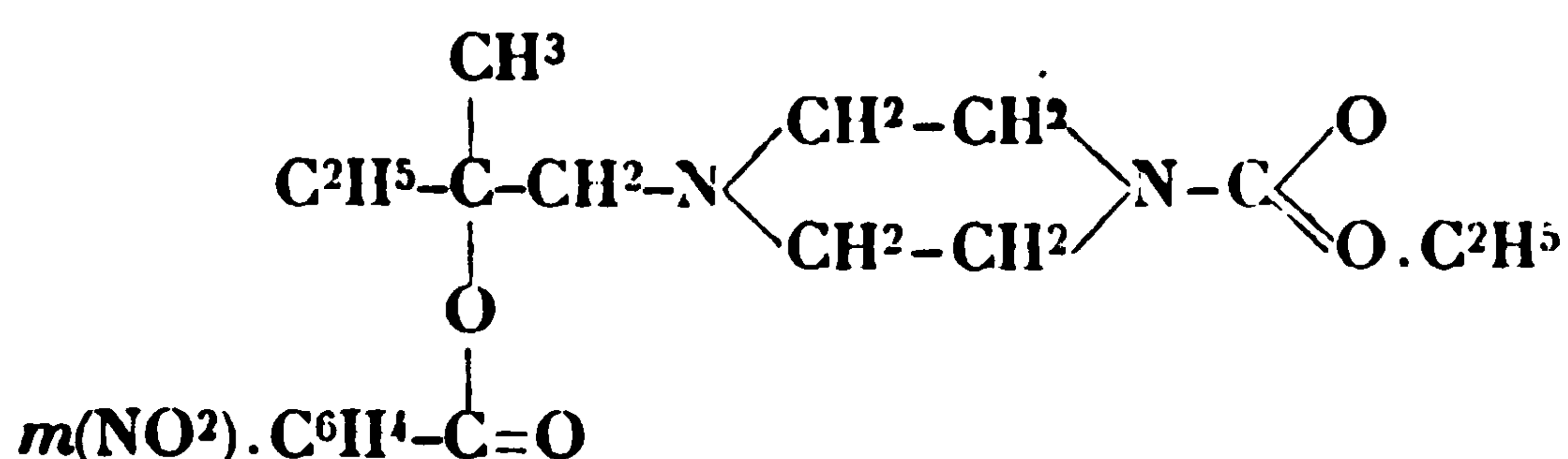
Carbéthoxy pipérazine-diméthyléthylcarbinol.



On dissout 15 grammes de pipérazine-diméthyléthylcarbinol dans 50 cc. de benzène, et on ajoute peu à peu dans le mélange, en ayant soin de bien refroidir, 10 grammes de l'éther chlorocarbonique. Il se forme instantanément un précipité blanc cristallin. On chauffe ensuite un peu au bain-marie puis on essore le chlorhydrate formé après refroidissement, en lavant à l'éther. On sèche à 100°. Rendement : 2 gr.5 de chlorhydrate N-diméthyl-éthyl-carbinol-N'-carbéthoxyle pipérazine (95 0/0 de la théorie). Recristallisé dans l'alcool à 95° on l'obtient en petites plaques incolores fondant à 171° (décomposition). Pour libérer la base, dissoudre 20 grammes de chlorhydrate dans 30 cc. d'eau, et ajouter, en refroidissant, du Na^2CO^3 et quelques gouttes de NaOH jusqu'à ce que la solution ne se trouble plus lorsqu'on y verse de la soude. Extraire 3 à 4 fois à l'éther au bain-marie. Distiller la base dans le vide ; elle passe à 184° sous 16 millimètres : huile incolore qui ne cristallise pas à la température ordinaire.

Dosage du chlore. — $0^{gr},2041$ subst. corr. à $7^{cc},4$ $n/10$ $AgNO^3$: Cl 0/0, 12,80. — Calculé pour $C^{12}H^{25}O^3N^2.1HCl$: Cl 0/0, 12,65.

Carbéthoxyl-pipérazine diméthyléthyl-m-nitrobenzoylcarbinol.



On ajoute à 4 grammes de la base $3^{gr},05$ de chlorure de *m*-nitrobenzoyle et on chauffe le mélange pendant 1/4 d'heure au bain-marie bouillant. Tout se dissout, mais au bout de quelques minutes le mélange commence à se colorer en brun et un précipité jaunâtre se sépare. On l'abandonne pendant 24 heures à la température ordinaire puis on le malaxe avec de l'acétone et de l'éther. Précipité cristallin blanc qu'on essore. On obtient 15 grammes du dérivé *m*-nitrobenzoylé qu'on recristallise dans un peu d'alcool à 96°. Petites plaques incolores qui commencent à se ramollir vers 133° et fondent seulement, en se décomposant, à 145°.

Ce produit est très amer et a une forte action anesthésique.

Dosage du chlore. — Calculé pour $H^{19}H^{27}O^6N^3.1HCl$: Cl 0/0, 8,3. — Trouvé : $0^{gr},2255$ subst. corr. à $5^{cc},5$ $n/10$ $AgNO^3$: Cl 0/0, 8,6.

Essai pour enlever le groupement carbéthoxyle.

Nous avons essayé d'enlever le groupement carbéthoxylé par saponification avec de la soude normale. 4 grammes du produit méta-nitré ont été additionnés de 25 cc. de NaOH normale. Il se sépare une masse jaune huileuse et visqueuse. On agite pendant 2 heures dans un flacon fermé d'un bouchon de verre et on chauffe ensuite 2 fois au bain-marie bouillant pendant 5-10 minutes en agitant chaque fois après le chauffage jusqu'à refroidissement. On extrait ensuite la base à l'éther. La solution éthérée est séchée sur du sulfate de soude et l'éther chassé au bain-marie. La base (huile jaune) a été titrée par HCl normale jusqu'à acidité au Congo : 2gr,274 exige 7cc,10, HCl, *n*/1. — Trouvé 7,50

Une partie du groupe alcoolique benzoylé a été saponifiée par ce traitement. En acidifiant la couche aqueuse venant de l'extraction éthérée par HCl on récupère en effet 0gr,3 de l'acide *m*-nitro-benzoïque à l'état presque pur. La solution aqueuse du chlorhydrate de la base est traitée ensuite par du noir animal et évaporée dans le vide au bain-marie.

Il reste une masse visqueuse brune qu'on reprend par l'alcool absolu. On amorce la cristallisation par quelques gouttes d'éther (petites plaques incolores). Recristallisé dans l'acétone et quelques gouttes d'alcool absolu, le chlorhydrate commence à se ramollir à 113° et fond à 161° (décomposition).

La réduction du groupe nitré se fait au moyen du protochlorure d'étain en solution aqueuse d'acide chlorhydrique. On dissout 1gr,1 du dérivé nitré dans 10 cc. d'eau et 2 cc. d'alcool (solution 1). Dans une autre fiole on mélange 3gr,5 de $SnCl^2$, 5 cc. d'eau et 3cc,5 d'acide chlorhydrique concentré (solution 2). Lorsque (2) est complètement dissous, on verse petit à petit dans (1) en agitant fortement. Précipité blanc qui se redissout complètement après quelques heures. On neutralise par la soude en léger excès en présence d'érher tout en refroidissant énergiquement. Le précipité formé se redissout complètement. Extraire 2 à 3 fois à l'éther, sécher sur du sulfate de soude, puis chasser au bain-marie. On obtient ainsi la base sous forme d'une huile jaunâtre qu'on transforme en chlorhydrate par une solution éthérée de HCl jusqu'à acidité au Congo. Masse visqueuse, brune, qu'on malaxe avec de l'acétone et de l'éther anhydre. Abandonné quelques jours dans le dessiccateur, le chlorhydrate se prend en une masse solide, légèrement brune, qui devient collante à l'air.

On peut déceler la présence d'une fonction aminée diazotable en versant une solution aqueuse de chlorhydrate acidifiée avec quelques gouttes d'HCl et de $NaNO^2$ dans une solution alcaline de résorcine ou de *b*-naphtol. Il se développe instantanément une coloration rouge intense. Comme nous n'avons pas réussi à obtenir le produit aminé à l'état cristallisé et pur, nous n'avons pas pu en faire l'analyse et prouver ainsi que le corps a une fonction imino libre. c'est-à-dire que le groupement carbéthoxyle a complètement disparu

Nous avons préparé, de la façon déjà décrite pour le dérivé méta-nitré, les isomères ortho- et para-nitrés. Dans tous les cas

nous avons remarqué les mêmes phénomènes. Le dérivé ortho-nitro-benzoylé s'est montré d'ailleurs le moins stable, si bien que la plus grande partie du groupe alcoolique o-nitrobenzoylé a été saponifiée.

Dans aucun cas nous n'avons pu obtenir le chlorhydrate du dérivé aminé à l'état cristallisé et pur.

En résumé, au cours de ce travail nous avons préparé des amino-alcools de la pipérazine mono- et disubstitués et plusieurs de leurs dérivés, parmi lesquels nous avons trouvé des corps jouissant de propriétés fortement anesthésiques, quoique leur constitution s'écarte d'une façon nette de celle des anesthésiques connues (9).

(Laboratoire de chimie thérapeutique,
Institut Pasteur.)

N° 148. — Note sur le dosage direct de l'azote nitrique dans les poudres colloïdales. Méthode à l'acétone; par M. Henri MURAOUR.

(30.10.1929.)

La détermination du taux d'azote nitrique des poudres colloïdales présente une importance particulière car ce taux d'azote nitrique mesure, en fait, la proportion d'oxygène disponible dans la poudre pour l'oxydation, or cette proportion est en rapport direct avec la température d'explosion et la vitesse de combustion de la poudre. Ce dosage présente des difficultés particulières et il n'existait jusqu'ici aucune méthode directe permettant de l'exécuter. La présence dans les poudres de composés organiques de la série aromatique (diphénylamine, diéthyldiphénylurée symétrique) ne permet pas d'utiliser la méthode nitrométrique. En présence d'acide sulfurique concentré ces corps donnent en effet naissance à des dérivés nitrés non décomposables au contact du mercure et une partie importante de l'azote nitrique échappe ainsi au dosage.

D'autre part la méthode de Devarda modifiée par MM. Kœhler, Marqueyrol et Jovinet (1) méthode qui donne d'excellents résultats avec le coton-poudre, ne fournit avec les poudres sans dissolvant que des résultats irréguliers, les taux d'azote nitrique ainsi déterminés étant d'ailleurs visiblement inférieurs aux taux réels.

Nous avons recherché l'origine des pertes d'azote observées. Cette étude nous a montré que le mélange de soude et de matières organiques provenant de l'attaque du CP et de la nitroglycérine exerce à la longue une action réductrice sur le nitrate en dissolu-

(9) Au moment de donner le bon à tirer nous avons pris connaissance d'un travail de Krassuski et Kosensko publié dans *Ukranisku Klen Ehur Sc.*, 37, 59 et dont un extrait a paru dans le *Central Blatt*. Dans ce travail sont décrits, comme dans le nôtre, des aminoalcools provenant de l'action des oxydes d'éthylène sur la pipérazine. Les auteurs ne parlent pas des propriétés anesthésiques des substances qu'ils ont préparées. Du reste, comme cela apparaîtra dans un prochain travail, ces propriétés n'apparaissent qu'à partir d'un certain poids moléculaire. — Voir anssi Kusner, *CBl.*, 1929, II, p. 2194.

(1) *Mémorial des Poudres*, 1922, t. 19, p. 348, 351, 356.

tion. Si, au moment de l'attaque de la poudre par la solution aqueuse alcaline on prolonge le chauffage et si on suspend dans le ballon un fragment de papier de tournesol rouge, on peut observer un bleuissement net du papier réactif. Avant la réduction par l'alliage de Devarda une partie de l'azote se dégage donc déjà sous forme ammoniacale. Il est d'ailleurs peu probable que le mélange soude-matière organique réduise directement les nitrates à l'état d'ammoniaque, il est plus vraisemblable que le nitrate est transformé d'abord en hydroxylamine qui se décompose ensuite en donnant naissance à une certaine quantité d'ammoniaque.

En principe l'eau oxygénée ajoutée à la solution alcaline devrait s'opposer à cette action réductrice, mais il ne faut pas oublier que la dissolution des fragments de poudre dans le mélange soude-eau oxygénée est particulièrement lente (un chauffage de 2 h. 1/2 à 60° n'est pas suffisant et il faut en général chauffer à 90° pour obtenir une dissolution totale) et on peut admettre qu'à la fin du chauffage l'oxydant a été entièrement détruit.

En vue d'éviter l'action réductrice des matières organiques, nous avons cherché à opérer à la plus basse température possible et pour faciliter l'attaque, nous avons opéré non pas directement sur la poudre mais sur une dissolution acétonique de celle-ci. L'étude effectuée nous a montré que pour obtenir des résultats satisfaisants il était nécessaire d'opérer avec une solution de soude caustique de concentration bien déterminée. Une concentration trop élevée conduit facilement, particulièrement en présence de nitroglycérine, à des pertes d'azote. Avec une concentration trop faible l'attaque de la nitrocellulose devient facilement incomplète.

Voici le mode opératoire finalement choisi :

On utilise les réactifs suivants :

Acétone purifiée par traitement au permanganate de potasse et distillation;

Solution de soude caustique : 5 *n*.

Solution de soude caustique : 10 *n*.

Perborate de sodium.

Eau oxygénée purifiée à 12 volumes (vérifier son titre).

Nitrate de potassium chimiquement pur et sec.

Alliage de Devarda pulvérisé (2).

Liqueurs titrées : Acide sulfurique environ *n*/3. Ammoniaque environ *n*/6.

Introduire dans un ballon d'environ 500 cc. (3) 40 cc. d'acétone puis la poudre réduite en copeaux et pesée (environ 0gr,81 pour une poudre titrant 12,5 0/0 d'azote nitrique). En agitant souvent la dissolution demande en général moins de 2 heures, sans agitation

(2) La qualité de l'alliage de Devarda a une grande importance, en particulier il ne doit pas contenir d'azote en quantité notable. Nous avons utilisé un alliage fabriqué à Neuhausen (Suisse) et livré par la Maison Jarre, 17, rue Tronchet à Paris.

(3) Nous utilisons des ballons en verre Pyrex qui résistent parfaitement aux lessives alcalines bouillantes.

il suffit d'abandonner le ballon une nuit au repos. Après dissolution complète ajouter en une seule fois le mélange suivant :

Eau oxygénée à 12 volumes	50 cm^3
Solution soude caustique 5 n.	4 cm^3

Agiter de temps en temps jusqu'à disparition du précipité. On accélère beaucoup cette dissolution en chauffant légèrement vers 30-35°.

La dissolution étant complète, ajouter 4 gr. de perborate.

Après 12 heures de repos à la température ordinaire, chauffer 20 minutes au bain d'eau à 60°. Ajouter 50 cc. d'eau et chauffer à nouveau à 50° jusqu'à disparition du perborate.

Après refroidissement ajouter dans le ballon 30 cc. de soude caustique 10 n et 80 cc. d'eau, puis 4 gr. d'alliage de Devarda.

Opérer ensuite comme pour le Devarda ordinaire en distillant environ la moitié du liquide dans 25 cc. d'acide sulfurique $n/3$.

Le liquide moussant facilement, surtout au début de la distillation, il est bon d'introduire dans le ballon, avant l'opération, un petit fragment de paraffine. La distillation terminée on titre l'acide sulfurique restant avec la solution ammoniacale $n/6$ en utilisant le rouge de méthyle comme indicateur.

Opération type. — On effectue ensuite un dosage en opérant avec les mêmes proportions des différents réactifs mais en introduisant dans le ballon, à la place de la poudre, 0gr,750 de nitrate de potassium pur et sec.

Soit p ce poids de nitrate de potasse, A le nombre de cc. d'ammoniaque qui correspond à 25 cc. d'acide sulfurique, n le nombre de cc. utilisés pour le titrage en retour des 25 cc. d'acide sulfurique à la fin du dosage. Le titre de l'ammoniaque est en gr. d'azote par litre :

$$T = \frac{N}{NO^3K} \times \frac{p}{A-n} \left(\frac{N}{NO^3K} = 0,1386 \right)$$

Le titre de l'acide est alors :

$$A = T \times \frac{A}{25} \text{ en gramme d'azote par litre.}$$

Si dans le dosage on a utilisé p gr. de poudre et n cc. d'ammoniaque en retour le taux de l'azote nitrique de la poudre sera :

$$\text{Azote nitrique } 0/0 = T \times \frac{A-n}{p}$$

L'exactitude de la méthode a été vérifiée en opérant avec des mélanges de coton-poudre et de nitroglycérine. Le taux d'azote nitrique de ces mélanges qui ne contenaient pas de centralite, a été déterminé d'une part au nitromètre, d'autre part par la méthode qui vient d'être décrite, les taux d'azote nitrique trouvés ont été identiques. C'est ainsi que pour un mélange contenant 67,5 0/0 de nitrocellulose et 27,5 0/0 de nitroglycérine on a obtenu :

Dosage au nitromètre..................	215,0 NO
Dosage par la méthode à l'acétone......	215,5 NO

Le titre de 215.5 n'était pas modifié si on ajoutait de la centralite dans la solution acétonique.

Nous avons également effectué une série de dosages sur une poudre sans dissolvant préparée à la poudrerie du Bouchet et ne contenant pas de diéthyldiphénylurée symétrique (centralite). Le taux d'azote nitrique a été trouvé de 12,4 0/0 en accord avec les dosages effectués à la Commission des Poudres de guerre de Versailles directement sur la poudre, par la méthode de Dumas (méthode applicable à cette poudre parce qu'elle ne contient pas d'autres substances azotées que la nitrocellulose et la nitroglycérine). Les résultats analytiques obtenus par cette méthode ont toujours été très réguliers. Voici quelques résultats obtenus avec des poudres SD :

Echant^{on} A-122.	Taux d'azote nitrique :	12.21-12,19-12,19-12.23
A-127.	— — —	12.19-12,18-12.18
A-120.	— — —	12,26-12.21-12,25-12,21
A-116.	— — —	12.45-12,51-12.50-12,48-12.49

Voici d'autre part quelques résultats obtenus avec des poudres allemandes :

Poudres du type à l'acétone :

RPC 06 15 cm. SKL 45	13,40-13,42
RPC 06 15 cm. SKL 15	13,38-13.36

Poudres du type sans dissolvant :

RPC 12 38 cm. SKL 45	12,42-12,44
RPC 12 15 cm. SKL 45	13,04-13,07
RPC 12 10^{cm},5 SKL 40	13,15-13,18
RPC 12 8^{cm},8 SKL 45	13,05-13,05

Dosage de l'azote nitrique dans la nitroglycérine. — La méthode est applicable au dosage de l'azote dans la nitroglycérine. Nous avons obtenu de très bons résultats en opérant de la façon suivante :

Dissolution de la nitroglycérine dans 40 cc. acétone, addition en une seule fois d'un mélange de 50 cc. eau oxygénée à 12 volumes et de 4 cc. de soude caustique 5 *n*, agitation jusqu'à ce que le liquide soit homogène (disparition des stries sur les parois du ballon), addition de 4 gr. perborate et repos de 12 h., on termine le dosage comme il a été indiqué préééedemment.

Pour une nitroglycérine extraite de dynamite à la guhr et séchée par chauffage prolongé à 37° nous avons trouvé dans deux expériences 18,49 et 18,52 0/0 N (théorie 18,51 0/0).

Nous tenons en terminant à remercier M. Aunis, chimiste au Laboratoire central des Poudres, pour l'aide apportée dans l'exécution des expériences.

Le Gérant : G. RÊMOND.

Paris. — Imp. PAUL DUPONT (Cl.). — 12.12.1923.